

SÉRIE A N° 548.

N° D'ORDRE
1272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CH. SCHMITT

DOCTEUR EN MÉDECINE
PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES
ET MÉSOXALIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juin 1907 devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN.	<i>Président.</i>
HALLER.	} <i>Examineurs.</i>
BOUVEAULT.	

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1907

SÉRIE A N° 548.

N° D'ORDRE

1272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CH. SCHMITT

DOCTEUR EN MÉDECINE
PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE



1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES
ET MÉSOXALIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juin 1907 devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN.	} <i>Président.</i> <i>Examineurs.</i>
HALLER.	
BOUVEAULT.	

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire G. DARBOUX. — Géométrie supérieure

Profess. honoraires.. { L. TROOST.
Ch. WOLF
RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique
		BOUTY.....	Physique.
		BOUSSINESQ	Phys.mathém. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ.....	Astronomie mathém. et mécan. céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie,anatomie,physiologie compar.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie
		DITTE	Chimie
		GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
		KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		VÉLAIN.....	Géographie physique.
		GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN.....	Histologie.
		PELLAT	Physique.
		HALLER.....	Chimie organique.
		JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET.....	Physique — —
		WALLERANT	Minéralogie.
		ANDOYER.....	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
		HAUG	Géologie.
		TANNERY.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		RAFFY	Application de l'analyse à la géométrie.
HOUSSAY.....	Zoologie.		
N.....	Chimie biologique,		
N.....	Zoolog.,anatomie, physiolog. comparée.		
N.....	Physique.		
N.....	Chimie.		

<i>Professeurs-adjoints</i> ..	{	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
		LEDUC.....	Physique.
		HADAMARD.	Calcul différentiel et calcul intégral.
		MATRUCHOT.....	Botanique.
		MICHEL	Minéralogie.
		DAGUILLON	Botanique.
		BOUVEAULT.....	Chimie organique.
		BOREL	Théorie des fonctions.
		PRUVOT.....	Anatomie comparée.
CAULLERY.....	Embryologie.		

Secrétaire,, A. GUILLET,

A MON CHER MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR HALLER

Membre de l'Institut

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES ET MÉSOXALIQUES

INTRODUCTION

Les éthers cyanacétiques sodés comme les éthers maloniques et acylacétiques traités par les iodures alcooliques et par les chlorures d'acides fournissent des dérivés de substitution, éthers alcoylcyanacétiques ou acylecyanacétiques, qui ont surtout été étudiés par MM. A. Haller (1) et ses élèves Held (2) et Guinchant (3) ; par Purdie (4), par Th. Peters (5) et par L. Henry (6).

Les éthers acylecyanacétiques sont de beaucoup les plus importants. Ils sont de deux sortes suivant que un ou deux radicaux d'acides ont été introduits dans la molécule.

1. A. Haller, *Comptes rendus*, t. LCV, p. 235 ; t. CIV, p. 1619 ; t. CXXI, p. 1221.

2. A. Haller et A. Held, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XVII, 6^e série, p. 103, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIX, 2^e série, p. 247 ; A. Held, thèse de la Faculté des sciences, Paris, 1888.

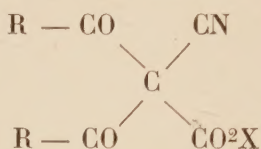
3. Guinchant, *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. XV, 3^e série, p. 769.

4. Purdie, *Ber. d. D. Ges.*, t. XX, p. 1553.

5. Th. Peters, *Ber. d. D. Ges.*, t. XX, p. 3318.

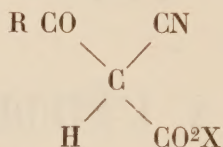
6. L. Henry, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1618.

Les dérivés disubstitués de formule :



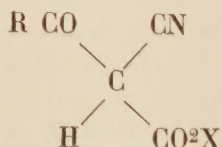
ne possèdent plus d'atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par un atome de métal. Ils sont, par conséquent neutres et ne se prêtent pas à de nouvelles substitutions.

Les éthers monoacylcyanacétiques :

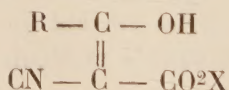


ont, au contraire, une fonction acide très nette, ils rougissent énergiquement le papier bleu de tournesol, ils décomposent les carbonates et forment des sels bien définis. L'action négative des deux groupes acyle $\text{R CO} -$ et cyano $- \text{CN}$ y est bien accusée. Ces composés trouvent leur place dans la classe des pseudo-acides ou acides non carboxylés.

Ils sont encore intéressants à un autre point de vue. La mobilité de l'atome d'hydrogène qui est fixé à l'atome de carbone central leur permet de se conduire soit comme des composés *cétoniques* :



soit comme des composés *énoliques* :

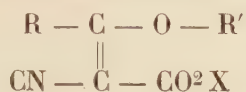


C'est cette dernière forme qui semble la plus fréquente et la plus stable.

MM. A. Haller et C. Blanc (1) l'ont adoptée pour les dérivés alcoylés qu'ils ont obtenu en traitant les sels d'argent des éthers acylecyanacétiques par les iodures alcooliques.

1. *Comptes rendus*, CXXX, p. 4594.

Ils ont formulé ces corps de la façon suivante :



car ces éthers énoliques réagissent avec l'ammoniaque en donnant des amines primaires telles que celles qui se forment dans la réaction :



Nous nous sommes proposés de faire réagir sur les éthers cyanacétiques argentiques les chlorures d'acide et au cours du travail dont nous allons exposer les résultats nous démontrerons que c'est aussi la forme énolique qui doit être adoptée pour les éthers diacylcyanacétiques que nous avons préparés de cette manière.

Les remarquables travaux de P. Rabe et Fr. Elze (1), de P. Bottomley et W. H. Perkin (2), de J. Thiele et R. Escalé (3), de E. Knœvenagel et E. Speyer (4) et de E. Komppa (5) sur les propriétés condensantes de certaines amines grasses ou aromatiques nous ont conduit à essayer l'action de la pipéridine sur les éthers cyanacétiques en présence d'éthers cétoniques tels que les éthers mésoxaliques et oxalacétiques.

Enfin nous avons cherché à préparer les anilides des éthers mésoxaliques, éthers que nous avons obtenus en quantité notable par un procédé nouveau.

Les résultats que nous avons à exposer seront groupés en huit chapitres. Les quatre premiers formant la première partie seront spécialement consacrés à l'étude des éthers cyanacétiques ; les quatre autres traitant des éthers mésoxaliques feront l'objet de la deuxième partie.

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre premier. — Préparation des éthers acylcyanacétiques.

Chapitre II. — Action des chlorures d'acides gras et aromatiques sur les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques.

1. P. Rabe et Fr. Elze, *Ann. d. chem.*, 281. 57.

2. P. Bottomley et W. H. Perkin, *Chem. Soc.*, t. LXXVII, p. 294 et 300.

3. J. Thiele et R. Escalé, *Ber. d. D. Ges.*, t. XXXIV, p. 2843.

4. E. Knœvenagel et E. Speyer, *Ber. d. D. Ges.*, t. XXXV, p. 395.

5. E. Komppa, *Ber. d. D. Ges.*, t. XXXVII, p. 4461.

Chapitre III. — Action des chlorures d'acide toluènesulfoniques sur les mêmes sels d'argent.

Chapitre IV. — Etude comparative des éthers diacylcyanacétiques et alcoylacylcyanacétiques. Ethers aminoacyles.

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre premier. — Préparation des éthers mésoxaliques. Leur identification avec les mêmes corps obtenus par des procédés différents de celui que nous avons employé.

Chapitre II. — Condensation des éthers cyanacétiques et mésoxaliques en présence de pipéridine.

Chapitre III. — Condensation des éthers cyanacétique et oxalacétique.

Chapitre IV. — Action de quelques amines aromatiques sur les éthers mésoxaliques.

Avant d'entreprendre l'exposé de notre travail il nous reste un devoir agréable à remplir, celui de remercier le maître bienveillant qui nous l'a inspiré et dont les conseils éclairés nous ont facilité l'exécution. Que M. le professeur Haller veuille bien agréer ici l'expression de notre profonde reconnaissance. Nous tenons également à adresser nos plus vifs remerciements à M. le professeur Bouveault pour l'intérêt qu'il a bien voulu nous témoigner et les encouragements qu'il ne nous a pas ménagés au cours de nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

Ethers acylacylcyanacétiques et éthers alcoylacylcyanacétiques

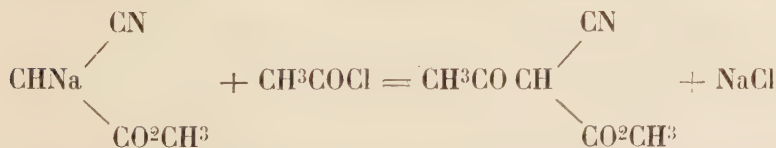
CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ÉTHERS ACYLCYANACÉTIQUES

Les éthers acylcyanacétiques ont été préparés par M. A. Haller de deux façons différentes. L'une consiste à faire passer un courant de chlorure de cyanogène sur l'éther acylacétique sodé ; l'autre à traiter une solution d'éther cyanacétique sodé dans l'alcool correspondant par un chlorure d'acide dissous dans l'éther anhydre.

Nous nous sommes adressés à ce second procédé qui se recommande par sa simplicité.

Pour l'acétylcyanacétate de méthyle la réaction est la suivante :



La préparation s'effectue comme il suit : On étend une molécule d'éther cyanacétique de son poids d'alcool méthylique absolu et l'on

ajoute à cette solution une molécule de sodium dissous dans la quantité nécessaire du même alcool (1) en ayant soin de refroidir les liquides pour éviter toute élévation de température.

Sans tenir compte du précipité qui s'est formé on additionne le composé sodé obtenu d'une demi-molécule de chlorure d'acétyle étendu de deux fois son volume d'éther et l'on chauffe au bain-marie pendant une heure. On évapore ensuite au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau. On agite avec de l'éther pour dissoudre le cyanacétate qui n'est pas entré en réaction puis on décante. La solution aqueuse, tenant en dissolution l'éther acétylcyanacétique à l'état de sel de sodium, est saturée d'acide sulfurique à 10 0 0 et épuisée à l'éther. La liqueur étherée distillée laisse comme résidu l'acétylcyanacétate de méthyle qu'on rectifie dans le vide. Pour le purifier on le transforme en sel de calcium par le carbonate de calcium. Une ou deux cristallisations dans l'alcool à 70° l'abandonne à l'état de pureté. Il suffit alors de le décomposer par un acide étendu et de le faire cristalliser dans l'éther pour l'obtenir sous forme de longues aiguilles soyeuses fondant à 46°5.

Dans le cas des éthers acétylcyanacétiques le composé monocyanacétique seul se forme en notable proportion. Au contraire dans la préparation du benzoylecyanacétate de méthyle à côté du corps principal nous avons obtenu de petites quantités d'un corps fondant à 162°, répondant à la formule centésimale $C^{15}H^{14}O^5N^2$ et d'un autre dérivé plus complexe fondant à 135° et possédant la formule brute $C^{16}H^{19}O^8N^3$.

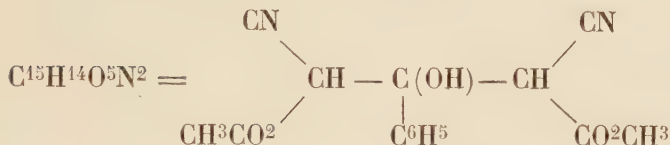
L'étude de ce dernier composé dont nous avons antérieurement indiqué les principales propriétés (2) sortant du cadre que nous nous sommes tracé, nous ne nous occuperons ici que du corps en $C^{15}H^{14}O^5N^2$ qui fait partie, comme nous allons le voir, d'une classe d'éthers dicyanacétiques dont quelques termes de la série grasse ont été étudiés par M. Guinchant (3). Cet éther, qui n'avait pas été préparé avant nous, est l'éther benzoyledicyanacétique.

1. On ne peut substituer l'alcool éthylique à l'alcool méthylique. Comme l'ont déjà fait observer MM. A. Haller et A. Held (*Ann. Chim. Phys.*, XVII, 6^e série, p. 226), il faut éviter la formation, au cours de l'opération, d'un mélange d'éther éthylique et d'éther méthylique dont les points d'ébullition ne sont pas suffisamment éloignés pour pouvoir être séparés par distillation dans le vide.

2. Ch. Schmitt, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 3^e série, p. 530.

3. M. Guinchant, *Comptes rendus*, 1896, t. CXII, et *Bull. Soc. chim.*, t. XV, 3^e série, p. 769.

Benzoyldicyanacétate de méthyle



Préparation. — Ce corps prend naissance lorsque dans la préparation du benzoylecyanacétate de méthyle suivant la méthode de M. A. Haller on maintient au bain-marie le produit de l'action du chlorure de benzoyle sur le cyanacétate de méthyle sodé un temps assez long après avoir chassé les dernières traces d'alcool.

La masse qui adhère aux parois du ballon est reprise par l'eau distillée, et la solution alcaline ainsi obtenue est lavée à l'éther qui lui enlève l'excès de cyanacétate de méthyle. On décante et la solution aqueuse est saturée par l'acide sulfurique étendue. On agite une seconde fois avec de l'éther qui dissout le benzoylecyanacétate de méthyle. Il reste entre les deux couches de liquide un magma granuleux qui, essoré et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool fournit le benzoyledicyanacétate de méthyle.

Propriétés. — Ce composé fond à 162°. Il est peu soluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, très soluble dans l'alcool et l'acétone.

Les solutions rougissent fortement le tournesol et décomposent les carbonates.

Comme les corps de M. Guinchant il ne donne pas de coloration rouge avec le perchlorure de fer mais se colore en jaune en présence des alcalis.

Il est identique au composé qu'on obtient par le procédé de M. Guinchant, c'est-à-dire en versant le cyanacétate sodé dans le chlorure de benzoyle étendu d'éther c'est-à-dire en opérant de manière à se trouver constamment en présence d'un excès de chlorure d'acide.

ANALYSES

I. — Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 2030 ; CO², 0 gr. 449 ; H²O, 0 gr. 0862.
- 2° Substance, 0 gr. 1211 ; CO², 0 gr. 2625 ; H²O, 0 gr. 0507.
- 3° Substance, 0 gr. 1103 ; CO², 0 gr. 240 ; H²O, 0 gr. 0504.
- 4° Substance, 0 gr. 1566 ; CO², 0 gr. 3425 ; H²O, 0 gr. 0683.

II. — Dosage d'azote

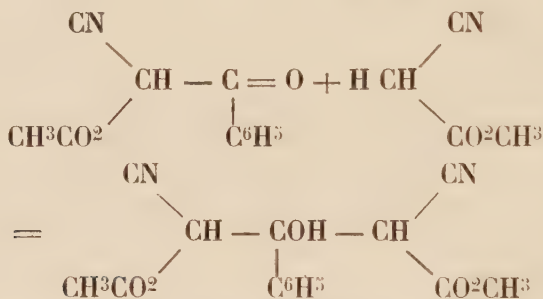
1° Substance, 0 gr. 1505 ; pression, 754 mm. ; température 22°5 ; volume d'azote, 12 cc. 4 ;

2° Substance, 0 gr. 2159 ; pression, 755 mm. ; température, 22° ; volume d'azote, 18 cc. 1.

Soit en centièmes :

	Trouvé				Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁴ O ⁵ N ²
	I	II	III	IV	
C	60,01	59,12	59,33	59,65	59,60
H	4,71	4,64	5,07	4,52	4,63
N	9,09	9,33	—	—	9,28

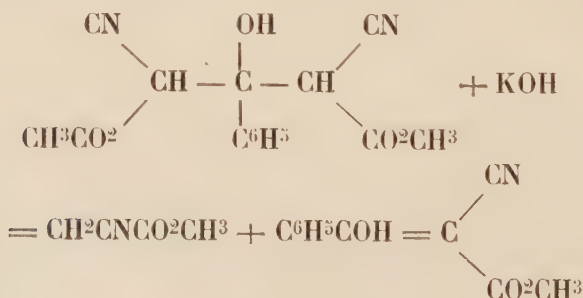
Nous admettons, avec M. Guinchant, que le benzoïldicyanacétate de méthyle résulte d'une aldolisation entre l'oxygène cétonique du benzoïlcyanacétate de méthyle et l'hydrogène acide du cyanacétate.



Sa constitution est confirmée par l'étude de l'action de la potasse alcoolique.

Action de la potasse alcoolique

La potasse alcoolique à 5 0/0 décompose le benzoïldicyanacétate de méthyle suivant la formule :



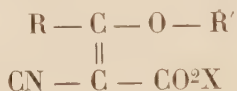
à la condition toutefois de ne pas prolonger son action trop longtemps sinon le benzoylecyanacétate lui-même est attaqué. Le temps de chasser l'alcool au bain-marie suffit largement. On reprend immédiatement par l'eau, on agite la solution alcaline avec de l'éther qui enlève une huile distillant vers 120° sous 80 mm. et 195° - 205° sous 760 mm. comme le cyanacétate de méthyle.

La liqueur alcaline acidulée légèrement par l'acide sulfurique étendu abandonne le benzoylecyanacétate de méthyle fondant à 74° en même temps qu'une certaine quantité d'acide benzoïque fondant à 121° , ce dernier provenant d'un commencement de décomposition de l'éther acylecyanacétique. Pour la séparation de ces deux corps, voir p. 30.

CHAPITRE II

§ 1. — Action du chlorure d'acétyle sur le benzoylecyanacétate de méthyle argentique

Nous avons rappelé précédemment (page 2) qu'en traitant par les iodures alcooliques les dérivés argentiques des éthers acylecyanacétiques, MM. A. Haller et Blanc ont obtenu des dérivés de substitution auxquels ils ont assigné la formule générale :



Nous exposerons dans ce deuxième chapitre les résultats auxquels nous avons été conduit en faisant réagir sur les mêmes dérivés argentiques non plus les iodures alcooliques, mais divers chlorures d'acide.

La préparation des sels argentiques des éthers acylecyanacétiques qui doivent réagir avec les chlorures d'acides n'est pas aussi simple et aussi facile qu'on serait tenté de le croire. Elle présente certaines particularités et difficultés qu'il est indispensable de connaître pour obtenir de bons rendements au cours des opérations ultérieures. Nous l'étudierons donc ici avec quelques détails à propos du benzoylecyanacétate de méthyle argentique.

Préparation du sel d'argent de l'éther benzoylecyanacétique

On sait que les éthers acylecyanacétiques comme les dérivés acylacétiques présentent le phénomène de la neutralisation anormale (1). Un alcali ne les neutralise à froid qu'avec une certaine

1. A. Hantzsch, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1882, p. 1871.

lenteur. A chaud la neutralisation est encore graduelle, mais elle est plus rapide.

Pour obtenir le sel alcalin qui doit donner le sel argentique par double décomposition avec le nitrate d'argent, on procédera de la façon suivante :

On place dans une capsule 50 grammes de benzoylecyanacétate de méthyle avec 500 cm³ d'eau et on porte à l'ébullition. On ajoute une solution saturée de carbonate de soude par petites quantités de façon à ne pas arrêter l'ébullition. Lorsque la neutralisation a été atteinte, on filtre immédiatement et on ajoute peu à peu en agitant sans cesse une solution de 41 gr. 5 de nitrate d'argent dans 500 cm³ d'eau distillée. On rassemble le précipité par une courte ébullition et on essore immédiatement. On étend ensuite le sel argentique sur des assiettes poreuses qu'on place dans le vide au-dessus d'acide sulfurique. Dès que la masse est devenue ferme on la pulvérise et on replace dans le vide. Si on renouvelle fréquemment l'acide sulfurique, au bout de quelques jours le sel est suffisamment sec s'il s'agit de faire réagir sur lui les iodures alcooliques (1), mais il n'est pas encore complètement anhydre, et les quelques traces d'eau qu'il contient le rendent tout à fait impropre pour être traité tel quel par les chlorures d'acides. En effet dans ce cas il y a formation d'acide chlorhydrique et d'acide acétique qui décomposent immédiatement le benzoylecyanacétate de méthyle argentique en donnant du chlorure et de l'acétate d'argent et en régénérant l'éther benzoylecyanacétique. Il est indispensable pour obtenir de bons rendements de porter à l'étuve à 140° le sel d'argent ayant séjourné dans le vide, mais il faut éviter de dépasser la température ci-dessus, le corps se transformerait en une masse charbonneuse qui ne réagirait plus.

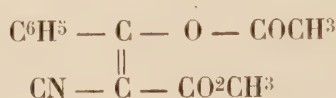
La lumière décompose également le sel d'argent qu'il est bon de placer dans des récipients colorés en rouge ou de maintenir à l'obscurité.

Action du chlorure d'acétyle sur le dérivé argentique

On place dans un ballon de 1 litre, 50 gr. de benzoylecyanacétate de méthyle argentique et 300 cm³ d'éther ou de ligroïne desséché sur du chlorure de calcium puis sur le sodium. On ajoute goutte à goutte le chlorure d'acétyle au moyen d'un tube à brome. On porte au bain-marie et on maintient l'ébullition pendant 7 à 8 heures. On

1. A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1900, p. 1221.

essore pour séparer le chlorure d'argent formé, on distille l'éther et on abandonne le résidu à l'évaporation dans le vide. L'huile visqueuse qu'on obtient a presque toujours une réaction acide et colore en rouge le perchlorure de fer, car elle contient du benzoyl-cyanacétate de méthyle en proportions plus ou moins grandes suivant le degré de siccité des corps employés et les précautions prises pour éviter l'action de l'humidité sur le produit de la réaction. Elle est constituée en majeure par l' α C-benzoyl- β O-acétyl- α -cyanacétate de méthyle :

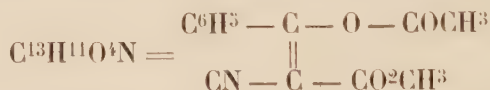


Cet éther se décompose rapidement en présence de l'eau, presque instantanément sous l'action des alcalis. Il n'est donc pas possible de débarrasser de ses impuretés acides par agitation avec une solution alcaline.

Je suis parvenu à l'obtenir suffisamment pur en triturant l'huile avec du carbonate de potasse sec et en ajoutant de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce que la masse prenne une consistance mielleuse. J'étends ensuite sur une lame de porcelaine et je place dans le vide sur l'acide sulfurique. La masse devient cassante. On la pulvérise et on l'épuise par le chloroforme qui abandonne après addition de ligroïne ou de toluène des cristaux quelquefois très volumineux.

Il est souvent nécessaire de procéder à plusieurs traitements comme celui que je viens d'indiquer pour enlever les dernières traces de composés acides, surtout lorsqu'on ne possède pas de cristaux pour amorcer.

α C-benzoyl- β O-acétyl- α -cyanacétate de méthyle



Syn. : β -phényl- β -acétoxy- α -cyanacrylate de méthyle.

Le α C-benzoyl- β O-acétyl- α -cyanacétate de méthyle fond à 89°. Il est très soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, plus soluble encore dans le chloroforme et l'acétone, très peu soluble dans le toluène, insoluble dans la ligroïne et dans l'eau, mais ce dernier solvant ne tarde pas à le décomposer comme on le verra plus loin. En solution dans l'alcool absolu il ne colore pas en rouge le perchlorure de fer.

Sa densité est de 1,321.

Elle a été déterminée par la méthode des liquides.

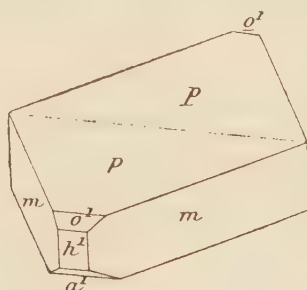
Perte de poids du flotteur dans l'eau à 16° 0 gr. 2888

Perte de poids du flotteur dans le liquide de densité équivalente 0 gr. 3816

$$D \frac{16^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,321.$$

Forme cristalline de l' α C-benzoyl- β O-acétyl- α -cyanacétate de méthyle

Nous devons cette détermination, ainsi que celles que nous donnerons au cours de ce travail, à M. le professeur Wyruboff, à qui nous adressons nos plus vifs remerciements.



Clinorhombique. Cristaux toujours maclés par hémotropie autour d'une normale $h^1(100)$.

Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $m(110)$, $o^1(101)$, $a^1(101)$:

$$1,9841 : 1 : 0,8955 ; ph^1(001-100) = 90^{\circ}44'.$$

Angles	Calculés	Mesurés
$ph^1(001-100)$	»	* $90^{\circ}44'$
$mm(1\bar{1}0-110)$	»	* $53^{\circ}30'$
$pm(001-110)$	$90^{\circ}20'$	$90^{\circ}20'$
$po^1(001-101)$	»	* $155^{\circ}50'$
$o^1m(101-110)$	$100^{\circ}56'$	$100^{\circ}6'$
$a^1p(101-001)$	$155^{\circ}36'$	»
$a^1h^1(101-100)$	$113^{\circ}44'$	$113^{\circ}44'$
Dans la macle :		
$pp(001001)$	$178^{\circ}32'$	$178^{\circ}32'$

Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie. Bissectrice aiguë, positive se confondant à peu de chose près avec la normale de h^1 (100) $2H_a = 89^\circ$ environ.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance 0 gr. 2156 ; CO₂, 0 gr. 5026 ; H₂O, 0 gr. 0921 ;
2° Substance 0 gr. 2130 ; CO₂, 0 gr. 4972 ; H₂O, 0 gr. 0834 ;

Dosages d'azote

1° Substance 0 gr. 3127 ; pression 753 mm. ; température 18° ; volume 15 cc. 7.

2° Substance 0 gr. 2110 ; pression 755 mm. ; température 25° ; volume 11 cc. 1,

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹³ H ¹¹ O ⁴ N
	I	II	
C	63,57	63,60	63,67
H	4,74	4,35	4,49
N	5,72	5,77	5,71

Détermination du poids moléculaire

La détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique a conduit aux résultats suivants :

Substance	0 gr. 9143
Poids de benzène.	56 gr. 1737
Point de congélation du benzène . . .	5°64
— de la dissolution.	5°31
Abaissement du point de congélation.	0°33
Poids moléculaire trouvé, 241 ; calculé pour C ¹³ H ¹¹ O ⁴ N, 245.	

Action de l'eau

Cinq grammes de α -C-benzoyl- β -O-acétylcyanacétate de méthyle sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant avec 100 cm³ d'eau légèrement colorée en bleu par quelques gouttes de teinture de tournesol. On porte à l'ébullition.

La température s'est à peine élevée que le liquide vire au rouge. Après une demi-heure on laisse refroidir. L'huile qui s'était rassemblée à la partie inférieure se prend en une masse cristalline qu'on recueille, qu'on dessèche entre des feuilles de papier buvard. Son poids est de 3 gr. 9. On purifie par cristallisation dans l'alcool et on obtient ainsi des cristaux prismatiques fondant à 74° comme le benzoylcyanacétate de méthyle. Nous avons caractérisé ce corps en préparant son sel d'argent par double décomposition du sel de sodium avec le nitrate d'argent.

ANALYSES

I. — Dosage de l'argent du sel desséché à 110°

Substance	0 gr. 251
Ag.	0 gr. 0837

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^8O^3NaAg$
Ag	33,33	34,83

II. — Dosage de l'argent du sel desséché à 140°

Substance	0 gr. 0853
Ag.	0 gr. 0297

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^8O^3NaAg$
Ag	34,81	34,83

Ces analyses montrent la difficulté qu'on rencontre à débarrasser le sel de ses dernières traces d'eau.

Si après les avoir filtrées on distille les eaux mères d'où s'est déposé le benzoylcyanacétate de méthyle, on constate dans le distillat la présence d'acide acétique caractérisable sous forme de sel alcalin par la formation de cacodyle et sous forme de sel d'argent qui donne à l'analyse les résultats suivants :

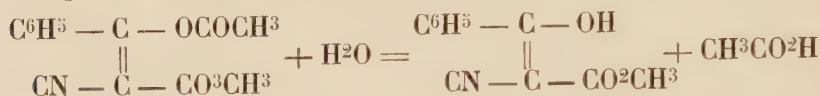
Dosage d'argent

Substance.	0 gr. 2171
Ag	0 gr. 14

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour l'acétate d'argent
Ag. . . .	64,13	64,67

L'eau, si son action n'a pas été prolongée trop longtemps, réagit donc quantitativement suivant l'équation :



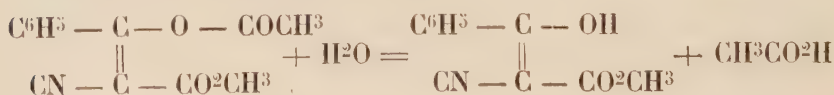
Action de la potasse

α) *A froid.* — Lorsqu'on abandonne 10 grammes de benzoylacétylcyanacétate de méthyle avec 100 cm³ de lessive de potasse à 20 0/0, on constate que peu à peu les cristaux se dissolvent. Au bout de quinze jours la dissolution est complète. Si on neutralise alors par l'acide sulfurique étendu on précipite un corps solide soyeux fondant mal vers 76°-79°. Il est soluble dans les alcalis, dans l'acide acétique, l'alcool, l'acétone. Sa solution alcoolique ne se colore que très faiblement en rouge par le perchlorure de fer et ne contient donc plus de benzoylcyanacétate de méthyle. La réaction est acide. Par cristallisation fractionnée dans des mélanges d'alcool et de chloroforme ou d'alcool et de ligroïne, on arrive à séparer deux corps l'un fondant à 121° c'est de l'acide benzoïque dont nous avons préparé le sel d'argent, l'autre fondant à 80°-80°5 c'est la cyanacétophénone ou benzoylacétonitrile, obtenu déjà par M. A. Haller (1) par action de l'eau sur le benzoylcyanacétate d'éthyle.

Enfin du liquide distillé après séparation des produits solides on retire de l'acide acétique qu'on caractérise par son sel d'argent.

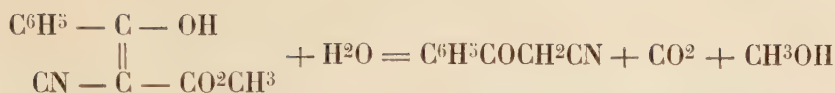
Cette formation de cyanacétophénone, d'acide benzoïque et d'acide acétique, s'explique très aisément.

Dans une première phase on a d'abord comme dans l'action de l'eau seule la décomposition suivante :

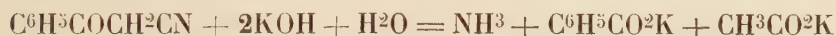


puis dans une deuxième phase le benzoylcyanacétate de méthyle est dédoublé à son tour suivant l'équation :

1. A. Haller, *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, 2^e série, p. 23.



enfin le benzoylacétonitrile perd lui-même son radical d'acide benzoïque :



β) *A chaud.* — Si l'on se contente d'ajouter le benzoylacétylcyanacétate à une solution de potasse à 30 0/0 employée en quantité juste suffisante pour le dissoudre à une douce chaleur et si on neutralise immédiatement après par l'acide sulfurique étendu, les résultats sont les mêmes que lorsqu'on fait agir l'eau seule, et l'on obtient le dédoublement du produit en benzoylcyanacétate de méthyle caractérisable par son point de fusion et en acide acétique caractérisable par la formation de cacodyle et par son sel d'argent.

Si après avoir dissous le benzoylacétylcyanacétate de méthyle dans la potasse à 30 0/0 on chauffe pendant au moins 24 heures au réfrigérant à reflux on réalise alors la saponification du benzoylcyanacétate primitivement formé et l'on obtient d'emblée, mais beaucoup plus rapidement, les mêmes produits que dans le cas de l'action lente de la potasse à froid c'est-à-dire de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'alcool méthylique, des traces d'acide benzoïque et de la cyanacétophénone.

Dans les différents essais qui précèdent j'ai cru devoir caractériser le benzoylacétonitrile autrement que par son point de fusion et à cet effet je l'ai analysé et j'ai déterminé son poids moléculaire. Les premières analyses ne concordent pas très exactement avec la théorie à cause de la difficulté que j'ai éprouvée à débarrasser la cyanacétophénone des impuretés qui l'accompagnent.

ANALYSES

I. — Benzoylacétonitrile

Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 1087 ; CO², 0 gr. 2993 ; H²O, 0 gr. 0467 ;
- 2° Substance, 0 gr. 1672 ; CO², 0 gr. 4596 ; H²O, 0 gr. 071 ;
- 3° Substance, 0 gr. 1372 ; CO², 0 gr. 3760 ; H²O, 0 gr. 0598 ;
- 4° Substance, 0 gr. 1142 ; CO², 0 gr. 3124 ; H²O, 0 gr. 0522.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 0915; pression, 771 mm.; température, 14°; volume, 6 cc.;

2° Substance, 0 gr. 1755; pression, 771 mm.; température, 15°; volume, 8 cc. 2;

3° Substance, 0 gr. 1364; pression, 769 mm.; température, 15°; volume, 11 cc. 2;

4° Substance, 0 gr. 1593; pression, 769 mm.; température, 15°; volume, 13 cc. 5.

Soit en centièmes :

	Trouvé				Calculé pour C^8H^7NO
	I	II	III	IV	
C	75,08	74,95	74,73	74,34	74,48
H	4,75	4,71	4,84	5,07	4,84
N	7,74	8,2	10,004	9,69	9,65

Détermination du poids moléculaire

Les déterminations du poids moléculaire par la méthode cryoscopique ont donné les résultats suivants :

I

Substance	0 gr. 8083
Poids de benzène	65 gr. 349
Point de congélation du benzène	5°68
Point de congélation de la dissolution. .	5°24
Abaissement du point de congélation . .	0°44

II

Substance	0 gr. 8628
Poids de l'acide acétique.	44 gr. 4565
Point de congélation de l'acide acétique .	15°84
Point de congélation de la dissolution. .	15°32
Abaissement du point de congélation . .	0°52

Soit :

Trouvé		Calculé pour C^8H^7NO
I	II	
137	141	145

II. — *Acétate d'argent*

Substance	0 gr. 1830
Ag.	0 gr. 1183

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^2H^3O^2Ag$
Ag. . . .	64,64	64,67

III. — *Benzoate d'argent*

Substance	0 gr. 1521
Ag.	0 gr. 0721

Soit en centièmes :

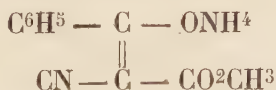
	Trouvé	Calculé pour $C^7H^5O^2Ag$
Ag. . . .	47,40	47,16

On voit qu'au cours des diverses expériences dont nous venons de parler il ne nous a pas été possible d'isoler l'acide correspondant à l'éther β -phényl- β -acétoxy- α -cyanacrylique.

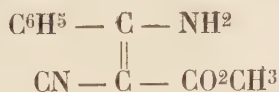
Cela n'a rien qui puisse nous étonner. En effet, si Cérésolle (1) est arrivé à isoler de leurs éthers éthyliques, les acides acétylacétiques, mono, diméthyl et benzylacétylacétique par action des alcalis à froid et en solution étendue, Held (2) n'a pu obtenir le même résultat avec les éthers acylecyanacétiques.

Action de l'ammoniac

Il était à prévoir que l'ammoniac se conduirait de façon différente suivant la forme sous laquelle on l'employait et nous espérions obtenir à côté du sel ammoniacal de l'éther benzoylcyanacétique :



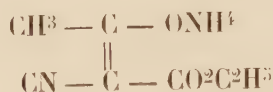
l'amine correspondante :



1. Cérésolle, *Deutsch. Chem. Gesell.*, 1882, p. 1874.
2. Held, Thèse de doctorat. Paris, 1888, p. 43.

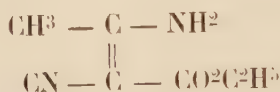
et surtout des dérivés pyridiniques ou glutaconiques tels que ceux qu'avaient préparés Held (1) et plus tard Guareschi (2).

L'ammoniaque en solution aqueuse ou alcoolique à la température ordinaire agissant sur l'acétylcyanacétate d'éthyle donna naissance entre les mains de Held au sel ammoniacal de l'éther :



Un courant d'ammoniac sec dans une solution du même composé dans l'éther absolu conduisit au même résultat :

Au contraire à chaud au réfrigérant ascendant et avec une solution d'ammoniaque étendue Held obtint la β -amide de l' α -cyanocrotonate d'éthyle :



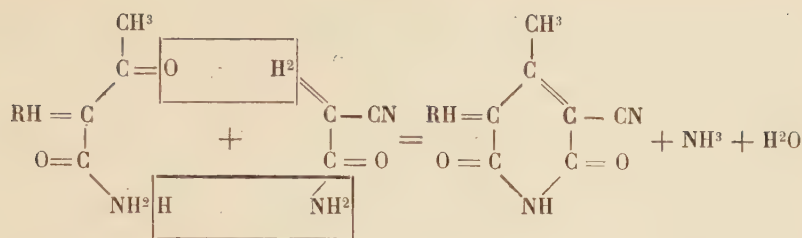
et un acide de formule $\text{C}^7\text{H}^6\text{N}^2\text{O}^2$ qu'il considéra comme un acide dihydropyridine carbonique. Cet acide donne une coloration violette intense avec le perchlorure de fer et s'oxyde très facilement à l'air, surtout à l'air humide en donnant des dérivés roses, bleus ou verts.

J. Guareschi, par une voie différente, croit être arrivé à des produits du même genre car ils possèdent les mêmes propriétés que l'acide de Held ; mais la façon dont il les obtint le pousse à rejeter la formule pyridinique pour en faire des dérivés cyanés de la glutaconimide.

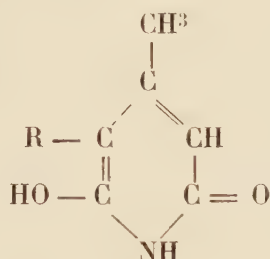
Il traite les éthers cétoniques par l'éther cyanacétique en présence de l'ammoniaque. Il admet que dans une première phase il se forme aux dépens de l'éther acétylacétique par exemple, un éther β -amido-crotonique $\text{CH}^3\text{CNH}^2 = \text{CRCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et une β -cétone-amide $\text{CH}^3\text{COCHRCONH}^2$ et que de son côté l'éther cyanacétique se transforme en cyanacétamide $\text{CH}^2\text{CNCONH}^2$. Dans une seconde phase les corps précédents s'unissent entre eux pour donner le dérivé cyané de la glutaconimide suivant la formule :

1. Held, Thèse de doctorat. Paris, 1888, p. 43.

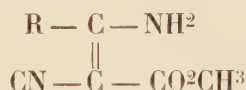
2. J. Guareschi, *Atti. Acc. R. d. Scienze di Torino*. 1895, p. 96 ; *Ber. Ref.*, XXIX, 1896, p. 654.



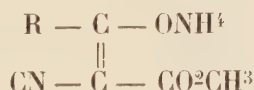
Si nous écrivons ce dérivé cyanométhylglutaconimidique sous sa forme énolique nous aurons :



M. A. Haller (1) étudiant l'action de l'ammoniaque aqueuse sur les éthers alcoylacylcyanacétiques obtint uniquement et quantitativement l'amide de l'éther acylcyanacétique :



Nos dérivés diacylcyanacétiques ne nous ont pas amené à des corps dérivés de la glutaconimide comparables à ceux qu'ont décrits Held et Guareschi. Ils ne nous ont donnés qu'en très petites quantités les amines analogues à celles qu'a obtenues M. A. Haller et l'on peut considérer que le produit de la réaction de l'ammoniac sur le benzoylacétylcyanacétate de méthyle est presque uniquement formé par le sel ammoniacal de l'éther acylcyanacétique :



quelle que soit la façon dont nous nous soyons pris pour opérer.

1. A. Haller, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, 3^e série, p. 578.

Nous avons en effet fait réagir l'ammoniac :

1° A l'état gazeux sur une solution de l'éther diacylcyanacétique dans l'éther ou le chloroforme ;

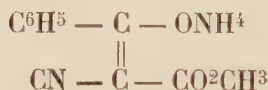
2° A l'état de dissolution dans l'alcool méthylique sur le même éther dissous dans le même solvant ;

3° A l'état de dissolution aqueuse à froid, à l'appareil à reflux ou en tube scellé.

I. — Action de l'ammoniac gazeux

L'ammoniaque est bien desséchée par passage sur de la chaux vive puis sur du sodium. Dix grammes d'éther benzoylacétylcyanacétique ont été dissous dans 50 cm³ d'éther ou de chloroforme et placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et plongé dans de la glace. On provoque le dégagement d'ammoniac par une légère élévation de température. Après un temps très court on voit apparaître dans le liquide des flocons blancs qui deviennent bientôt si nombreux que le tout se prend en masse. On essore pour séparer l'éther et les corps solubles dans ce véhicule. On les étudiera plus loin.

α. — *Le corps insoluble dans l'éther* commence à se décomposer vers 150°-160° en dégageant de l'ammoniac. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau. Ses solutions dans ces deux liquides colorent en rouge le perchlorure de fer ; l'addition d'un acide y amène la formation d'un précipité fondant à 74°, comme le benzoylcyanacétate de méthyle ; nous nous trouvons donc en présence de son sel ammoniacal :



ce que confirme encore les analyses suivantes.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 2802 ; CO², 0 gr. 6068 ; H²O, 0 gr. 1353 ;

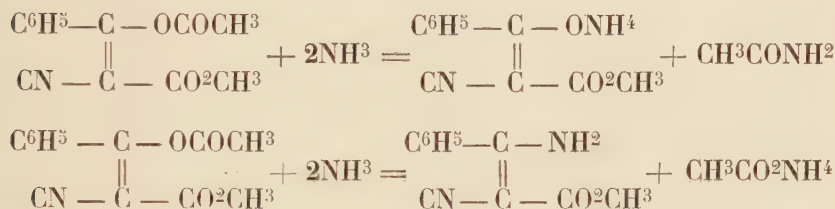
2° Substance, 0 gr. 232 ; CO², 0 gr. 5101 ; H²O, 0 gr. 123.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹¹ H ¹² O ³ N ²
	I	II	
C	59,85	59,94	60
H	5,36	5,68	5,45

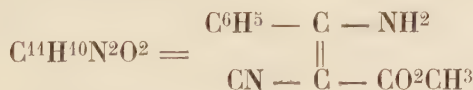
β. *La portion soluble dans l'éther* est peu abondante. Si l'on évapore le dissolvant on obtient un résidu constitué en majeure partie par des aiguilles incolores, fines formant des masses soyeuses ou des houppes, fondant vers 180° et s'altérant assez rapidement à la lumière en devenant roses. On les purifie par cristallisations dans l'alcool et le chloroforme, puis dans l'éther et la ligroïne. Elles fondent alors à 180-181° et l'analyse leur attribue la formule $C^{14}H^{10}O^2N^2$ qui en fait le β-amino-α-cyanocinnamate de méthyle dont nous allons entreprendre l'étude.

Les deux formules suivantes rendent compte de la réaction :



L'acétamide a été séparée des produits de la réaction par distillation dans le vide et caractérisée par son point de fusion (82°). Quant à l'acide acétique il a été recueilli par distillation de la liqueur acide dont on avait retiré le benzoylecyanacétate et caractérisé par ses réactions classiques.

β-amino-α-cyanocinnamate de méthyle



Ce corps constitue l'homologue inférieur du dérivé préparé par MM. A. Haller et Blanc (1) en traitant les éthers β-phényl-β-alcoyl-oxyacyanacrylates d'éthyle par l'ammoniaque. Nous l'avons obtenu par action de l'ammoniaque sur l'éther benzoylacétylcyanacétate et sur les autres éthers méthyliques benzoylacétylcyanacétiques mais toujours en petite quantité. Avec les dérivés alcoylacétylcyanacétiques le rendement est au contraire quantitatif, comme on le verra plus loin.

Ce corps se présente en masses soyeuses excessivement légères, ayant l'aspect de l'amiante. Il fond à 180°-181°. Il s'altère à la

1. A. Haller et G. Blanc, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1591.

lumière et prend une teinte rose puis rouge brique. Il est très soluble dans le chloroforme et dans l'acétone, moins soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et dans l'éther.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 2400 ; CO², 0 gr. 5774 ; H²O, 0 gr. 1118 ;

2° Substance, 0 gr. 0984 ; CO², 0 gr. 2348 ; H²O, 0 gr. 046.

Dosages d'azote

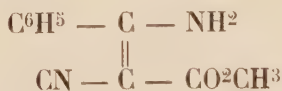
1° Substance, 0 gr. 1652 ; pression, 764 mm. ; température, 16° ; volume d'azote, 18 cm³ 8 ;

2° Substance, 0 gr. 1275 ; pression, 747 mm. ; température, 15° ; volume d'azote, 12 cm³ 6.

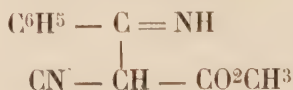
Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁰ N ² O ²
	I	II	
C	65,58	65,07	65,38
H	5,17	5,19	4,95
N	13,23	14,01	13,8

Comme M. A. Haller et G. Blanc nous adoptons pour le composé que nous venons d'étudier la formule I :



qui en fait une amine et non la formule II :



qui correspond à une imine. Ce corps, en effet, est neutre et ne se combine pas aux alcalis comme l'exigerait la formule II dans laquelle le résidu CH placé au voisinage immédiat d'un groupe carboxylique et d'un radical nitrile contient un atome d'hydrogène négatif et remplaçable par un métal. Ce n'est pas le cas ici. C'est donc la formule éolique avec fonction amine qui convient.

II. — *Action de l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique*

On sature d'ammoniac bien sec 50 cm³ d'alcool méthylique absolu placé dans un mélange réfrigérant. D'autre part on dissout 10 gr. de benzoylacétylcyanacétate de méthyle dans 50 cm³ du même alcool et on réunit les deux solutions. Il se produit une légère élévation de température. On chasse l'alcool méthylique au bain-marie et on épuise par une grande quantité d'éther qui laisse comme précédemment une partie insoluble formée par le sel ammoniacal de l'éther acylecyanacétique par de l'acétate d'ammoniaque et par de l'acétamide. La partie soluble dans l'éther est constituée par de l'aminocyanocinnamate de méthyle fondant à 180°-181°.

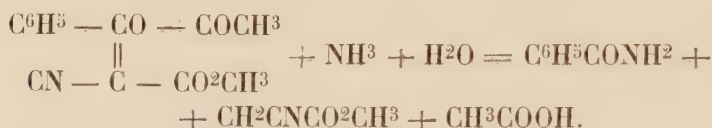
III. — *Action de l'ammoniaque aqueuse*

α. *A la température ordinaire.* — Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur des cristaux de benzoylacétylcyanacétate de méthyle on constate que la température s'élève de quelques degrés et que les cristaux perdent leur transparence pour se transformer en une masse amorphe. On filtre. La partie insoluble dans l'eau est de l'aminocyanocinnamate de méthyle. La solution contient du benzoylcyanacétate de méthyle et de l'acide acétique tous deux à l'état de sels ammoniacaux.

β. *Au réfrigérant ascendant au 100°.* — Après deux heures d'ébullition on arrête l'opération et on constate que la solution neutralisée par l'acide acétique donne avec le perchlorure de fer un précipité de benzoylcyanacétate de fer et que l'addition d'un excès d'acide ne provoque pas de dégagement d'acide carbonique comme cela devrait avoir lieu s'il y avait eu formation d'un composé pyridinique comme dans la réaction de Held. On ne décèle à côté de l'éther benzoylcyanacétique que de l'acide acétique. N'obtenant aucun corps nouveau intéressant par ce procédé nous avons opéré en tube scellé.

γ. *En tube scellé.* — On répartit dans des tubes scellés 20 gr. d'éther benzoylacétylcyanacétique qu'on additionne de quelques centimètres cubes de solution ammoniacale. On porte à 100° pendant 24 heures. Ce temps est nécessaire pour que tout le sel ammoniacal du benzoylcyanacétate de méthyle soit transformé. On trouve dans le tube de belles houppes cristallines qu'on purifie par cristalli-

sation dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Elles fondent de 123° à 130° et sont constituées par de la benzamide qui a pris naissance suivant l'équation :



La benzamide a été caractérisée par son point d'ébullition : 210° sous 45-50 mm., 290°-292° à 760 mm.; par son composé mercurique $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CONH}^2)_2\text{Hg}$ fondant à 222° et par les analyses suivantes :

ANALYSES

I. — Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 1913; CO^2 , 0 gr. 4844; H^2O , 0 gr. 0999;
 2° Substance, 0 gr. 1839; CO^2 , 0 gr. 4718; H^2O , 0 gr. 0943;
 3° Substance, 0 gr. 1313; CO^2 , 0 gr. 3349; H^2O , 0 gr. 068;

II. — Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 1937; pression, 763 mm.; température, 18°; volume d'azote, 20 cm³ 3;

2° Substance, 0 gr. 0866; acide sulfurique $\frac{\text{N}}{10}$ 6 cc. 8; poids d'ammoniaque correspondant, 0,0117.

Soit en centièmes :

	Trouvé			Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{ON}$
	I	II	III	
C	68,92	69,16	69,45	69,42
H	5,8	5,58	5,75	5,78
N	12,06	11,51	»	11,57

Dans la solution aqueuse ammoniacale d'où s'est déposée la benzamide se trouve le cyanacétate de méthyle qui a pris naissance en même temps. Nous l'avons extrait par agitation à l'éther et caractérisé par son point d'ébullition. En outre nous avons également constaté dans les mêmes eaux-mères la présence d'alcool méthylique que nous avons transformé en aldéhyde formique, d'acide acétique et d'acide benzoïque dont nous avons fait les sels de potassium et d'argent que nous avons soumis à l'analyse.

Dosage du potassium

Substance.	0 gr. 1657
Sulfate de potasse. . .	0 gr. 0873

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^3O^2K$
K.	23,65	24,22

Dosage de l'argent

Substance.	0 gr. 2645
Ag	0 gr. 1257

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^3O^2Ag$
Ag	47,22	47,16

Enfin à côté de ces divers produits nous avons trouvé un peu de cyanacétophénone fondant à 80° que nous avons séparée de la benzamide par cristallisation fractionnée dans le chloroforme et l'éther. Cette cyanacétophénone résulte comme on pouvait s'y attendre de l'action de l'eau sur le benzoylcyanacétate de méthyle (voir plus haut, p. 17).

ANALYSE

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 117 ; CO², 0 gr. 320 ; H²O, 0 gr. 0534.

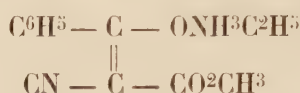
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C^9H^7AzO
C	74,58	74,48
H	5,07	4,84

Action de l'éthylamine

A 100° en tube scellé après 12 heures l'éthylamine en solution aqueuse à 33 0/0 dédouble le benzoylacétylcyanacétate de méthyle

en benzoylecyanacétate de méthyle et acide acétique et se combine à chacun de ces corps. Le sel éthylaminé du benzoylecyanacétate de méthyle :



après cristallisation dans l'alcool et dans l'eau bouillante fond mal en se décomposant vers 140°. Les solutions précipitent en rouge brun par le perchlorure de fer et en blanc par les acides étendus. Ce précipité blanc fond à 74° et il n'est autre que du benzoylecyanacétate de méthyle.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 1124 ; CO², 0 gr. 2588 ; H²O, 0 gr. 0628 ;

2° Substance, 0 gr. 1506 ; CO², 0 gr. 3472 ; H²O, 0 gr. 0951.

Dosages d'azote

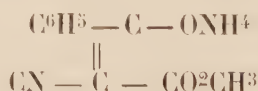
1° Substance, 0 gr. 1104 ; pression, 759 mm. ; température, 22° ; volume d'azote, 12 cm. 3 ;

2° Substance, 0 gr. 1221 ; pression, 759 mm. ; température, 22° 5 ; volume d'azote, 12 cm. 5.

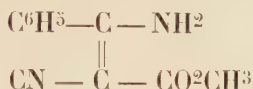
Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹² H ¹⁶ N ² O ³
	I	II	
C	62,80	62,86	62,90
H	6,20	6,74	6,45
N	11,53	11,40	11,29

En résumé l'action de l'ammoniaque et de l'éthylamine sur l'éther benzoylacétylcyanacétique ne nous a pas conduit à des dérivés pyridiniques ou glutaconimidiques analogues à ceux de Held ou de Guareschi. Nous avons obtenu presque quantitativement les sels ammoniacaux de formule :



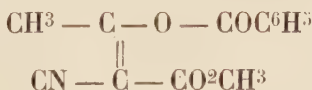
à côté de petites quantités d'amine de formule :



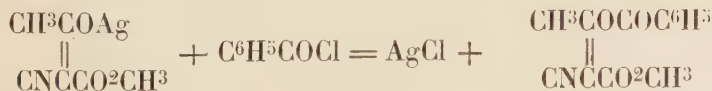
lorsque nous opérons rapidement ou à la température ordinaire ; à 100° et en tube scellé nous avons trouvé à côté de ces mêmes corps les produits de leur décomposition par l'eau ou les alcalis, de la cyanacétaphénone, de la benzamide, du cyanacétate de méthyle, de l'acide benzoïque, de l'acide acétique et de l'alcool.

§ 2. — Action du chlorure de benzoyle sur l'acétylcyanacétate de méthyle argentique

Sur 40 grammes d'acétylcyanacétate de méthyle argentique desséché à 140° on fait tomber goutte à goutte 20 grammes de chlorure de benzoyle dissous dans 200 cm³ d'éther conservé sur du sodium. On porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant deux heures. On sépare par filtration le précipité de chlorure d'argent formé et on distille la liqueur pour chasser la plus grande partie de l'éther. L'huile visqueuse qui reste dans le ballon est ensuite abandonnée dans le vide sur l'acide sulfurique. Si la cristallisation ne se fait pas on additionne de ligroïne, on refroidit dans du chlorure de méthyle en agitant avec une baguette de verre. La masse grenue qui se forme est placée immédiatement sur de la porcelaine poreuse dans le vide. On purifie ensuite par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, puis de chloroforme et de ligroïne et on obtient des aiguilles très fines, fondant à 61°5 très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, moins soluble dans la benzine, insoluble dans la ligroïne et répondant à la formule C¹³H¹⁴O⁴N qui correspond au *β-méthyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle* :



formé suivant l'équation :



et donnant à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 2736 ; CO², 0 gr. 6436 ; H²O, 0 gr. 1123 ;

2° Substance, 0 gr. 1418 ; CO², 0 gr. 3293 ; H²O, 0 gr. 0568.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 2346 ; pression, 758 mm. ; température 18° ; volume d'azote, 11 cc. 5 ;

2° Substance, 0 gr. 1557 ; pression, 755 mm. 5 ; température 19° ; volume d'azote. 8 cc. 1.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé
	I	II	pour C ¹³ H ¹⁴ O ⁴ N
C	63,54	63,39	63,67
H	4,51	4,45	4,49
N	5,64	5,91	5,71

*Action de l'eau, des alcalis, des acides sur le méthyl
benzoyloxycyanacrylate de méthyle*

Comme pouvait le faire prévoir l'étude du benzoylacétylcyanacétate de méthyle, ces réactifs agissent tous de la même façon et ne font que scinder la molécule en acide benzoïque et en éther acétylcyanacétique :



La séparation de ces deux corps est assez difficile et ne peut se faire que très péniblement par cristallisations fractionnées. La sublimation dans le vide pratiquée comme il suit mène plus rapidement à un résultat.

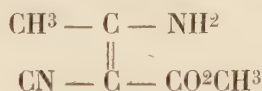
Les produits solides de la réaction sont desséchés dans le vide sur de la porcelaine poreuse puis pulvérisés. On les introduit ensuite un tube recourbé fermé à l'une de ses extrémités. On ferme au moyen d'un bouchon de caoutchouc muni d'un tube de verre, communiquant avec la trompe. On fait le vide et l'on porte la branche

inclinée contenant la substance à une température de 100° à 120° au moyen d'un bain d'huile. L'acide benzoïque vient se déposer dans les parties froides sous formes de belles aiguilles fondant à 120°.

Quand on juge que tout l'acide benzoïque est sublimé, on brise le tube au moyen d'un trait de lime donné entre l'endroit où se sont condensés les produits volatils et la partie chauffée. Celle-ci contient une masse résineuse brunâtre qu'on dissout dans quelques centimètres cubes d'eau alcalinisée. On jette sur filtre et on acidifie par quelques gouttes d'acide sulfurique. Le liquide devient louche et laisse déposer au bout de deux ou trois jours une huile qui, amorcée par un cristal d'éther acétylcyanacétique, prend une consistance suffisamment ferme pour qu'on puisse l'étendre sur une lame de porcelaine poreuse et la dessécher dans le vide. Le corps solide qu'on obtient ainsi après quelques cristallisations dans l'éther fond à 46°3 comme l'acétylcyanacétate de méthyle.

Action de l'ammoniaque

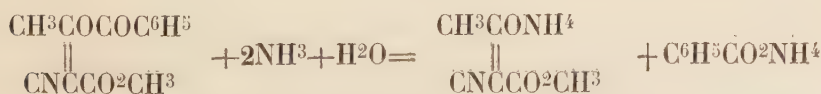
Lorsqu'on place dans un cristalliseur quelques cristaux de méthylbenzoyloxyacyanacrylate de méthyle avec une solution ammoniacale on les voit perdre leur transparence puis disparaître peu à peu et être remplacés par une petite quantité de substance amorphe fondant à 180°3 après plusieurs cristallisations dans l'alcool. Elle est constituée par l'amidocyanacrylate de méthyle :



déjà décrit par Held (1) qui l'avait obtenu par action de l'ammoniaque aqueuse au réfrigérant ascendant sur l'acétylcyanacétate de méthyle mais également en très petite quantité.

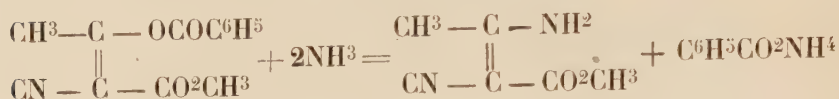
Dans la liqueur ammoniacale nous avons trouvé comme il fallait s'y attendre, de l'éther acétylcyanacétique de l'acide benzoïque et des traces de benzamide.

Ici encore c'est la réaction suivante qui a été la réaction principale :



1. Held, Thèse de doctorat. Paris, 1888, p. 59.

et ce n'est qu'accessoirement et pour une très faible part qu'est entrée en jeu celle qui se traduit par l'équation :

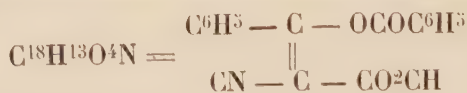


§ 3. — Action du chlorure de benzoyle sur le benzoylcyanacétate de méthyle argentique

Dans un ballon d'un litre muni d'un bon réfrigérant ascendant, on place 30 gr. de sel d'argent du benzoylcyanacétate de méthyle desséché à 140° puis 200 cm³ d'éther bien sec. On fait tomber goutte à goutte 14 gr. de chlorure de benzoyle étendu de son volume d'éther sec. Le mélange s'échauffe rapidement, on refroidit sous un courant d'eau. Lorsque tout le chlorure d'acide a été introduit, on porte à l'ébullition pendant 12 heures. On essore ensuite pour séparer le chlorure d'argent formé. On lave le précipité à l'éther ou au chloroforme, et on réunit les eaux de lavage au liquide essoré. On chasse par distillation la majeure partie du dissolvant et on abandonne le résidu dans le vide sur de l'acide sulfurique. Si la cristallisation ne se fait pas, on traite au carbonate de potasse comme il a été indiqué à propos du benzoylacétylcyanacétate de méthyle et on purifie par cristallisation dans l'éther, le chloroforme et la ligroïne qui abandonnent de petits prismes clinorhombiques fondant à 83°.

Les analyses et la détermination du poids moléculaire assignent au corps qui a ainsi pris naissance la formule C¹⁸H¹³O⁴N qui est celle du β-phényl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle dont nous allons entreprendre l'étude.

β-phényl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle



Syn. : β-benzoyloxy-α-cyanocinnamate de méthyle.

Propriétés. — Le αC-phényl-βO-benzoyloxy-α-cyanacétate de méthyle est très soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'acétone, moins soluble dans l'éther et dans la benzine, insoluble dans la ligroïne et le toluène.

Sa densité a été déterminée par la méthode des liquides.

Perte de poids du flotteur dans un liquide de même

densité. 0 gr. 3743

Perte de poids dans l'eau 0 gr. 2888

D'où :

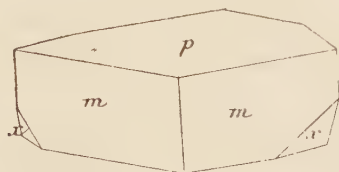
$$D \frac{16^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,296$$

*Forme cristalline du β -phényl- β -benzoyloxy- α -cyanacrylate
de méthyle*

Clinorhombique. Faces observées : $p(001)$, $m(\bar{1}10)$ et $x(\bar{1}21)$:

$$0,8972 : 1 : 0,8893 ; ph^1(001-100) = 93^{\circ}21'.$$

Angles	Calculés	Mesurés
$mm(\bar{1}\bar{1}0-\bar{1}10)$	»	$*96^{\circ}18'$
$pm(001-\bar{1}\bar{1}0)$	»	$*92^{\circ}30'$
$xx(\bar{1}21-\bar{1}21)$	$75^{\circ}18'$	$75^{\circ}14'$
$xp(\bar{1}21-001)$	»	$*114^{\circ}$
$xm(\bar{1}21-\bar{1}10)$	$146^{\circ}54'$	$146^{\circ}20'$
$xm(\bar{1}21-110)$	$102^{\circ}38'$	$102^{\circ}40'$



Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie et à peu près perpendiculaire à l'arête $pg'(001-010)$. Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à g' , $2 E_D = 91^{\circ}$ environ. Dispersion très forte, dispersion croisée très nette. Biréfringence forte.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1^o Substance, 0 gr. 1314; CO₂, 0 gr. 3393; H₂O, 0 gr. 051;

2^o Substance, 0 gr. 2169; CO₂, 0 gr. 5549; H₂O, 0 gr. 0853.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 1594 ; pression, 759 mm. ; température, 20° ; volume d'azote, 6 cc. 6 ;

2° Substance, 0 gr. 2006 ; pression, 761 mm. ; température, 15° ; volume d'azote, 7 cc. 3.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁸ H ¹³ O ⁴ N
	I	II	
C	70,41	70,23	70,35
H	4,31	4,32	4,23
N	4,57	4,35	4,56

Détermination du poids moléculaire

Cette détermination a été faite par la méthode cryoscopique. Les résultats ont été les suivants :

Substance	0 gr. 9728
Poids de benzène	59 gr. 6675
Point de congélation du benzène . . .	5°64
Point de congélation de la dissolution .	5°37
Abaissement du point de congélation .	0°27

Poids moléculaire trouvé : 297 ; calculé pour C¹⁸H¹³O⁴N : 307.

Action de l'eau et des alcalis

L'eau à l'ébullition et les alcalis étendus saponifient rapidement ce composé, de la même façon que ses congénères et l'on obtient du benzoylecyanacétate de méthyle et de l'acide benzoïque :



Ces deux corps ont été séparés l'un de l'autre par sublimation dans le vide et ils ont été caractérisés par leur point de fusion.

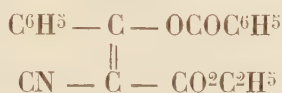
Action de l'ammoniaque

L'ammoniaque se comporte ici comme dans les cas précédemment étudiés. A côté de petites quantités d'aminocyanocinnamate de

méthyle fondant à 180°-181°, se forment en abondance le sel ammoniacal de l'éther benzoylecyanétique et du benzoate d'ammoniaque.

§ 4. — Action du chlorure de benzoyle sur le benzoylecyanacétate d'éthyle argenticque

Cette opération donne le β -phényl- β -benzoyleoxy- α -cyanoacrylate d'éthyle :



qui se conduit absolument de la même manière que l'éther méthylique correspondant que nous venons d'étudier. On peut aussi le considérer comme l'éther éthylique de l'acide β -benzoyleoxy- α -cyano-cinnamique.

Il fond à 78°-79° et il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques à l'exclusion de la ligroïne et du toluène.

Sa densité déterminée par la méthode des liquides est de 1,271.

Perte de poids du flotteur dans le liquide de densité équivalente 0 gr. 3676
Perte de poids du flotteur dans l'eau à 16° 0 gr. 2888

$$D \frac{16}{4} = 1,271$$

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 0975 ; CO², 0 gr. 2533 ; H²O, 0 gr. 0413 ;
2° Substance, 0 gr. 2163 ; CO², 0 gr. 5633 ; H²O, 0 gr. 6919.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 2466 ; pression, 749 mm. ; température, 16° ; volume d'azote, 9 cc. 5.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ⁴ N
	I	II	
C	70,83	70,95	71,02
H	4,69	4,71	4,67
N	»	4,39	4,46

L'eau, les alcalis, les acides saponifient le phénylbenzoyloxyacrylate d'éthyle avec une grande rapidité.

L'ammoniac gazeux ou en solution aqueuse donne presque uniquement le sel ammoniacal de l'éther benzoylcyanacétique, sel qui précipite en rouge par le perchlorure de fer et abandonne après acidification du benzoylcyanacétate d'éthyle fondant à 40°5 et donnant à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSE

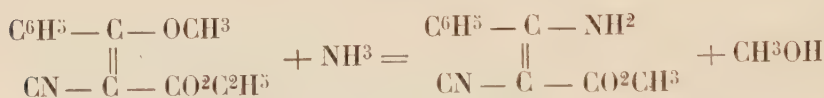
Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1524; pression, 753 mm.; température, 21°; volume, 8 cc. 7.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁰ O ² N
N. . . .	6,45	6,45

A côté du sel ammoniacal dont nous venons de parler, mais en petite quantité seulement comme dans tous les cas analogues, on recueille un corps fondant à 125°, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans l'eau, et que MM. A. Haller et Blanc ont déjà obtenu en quantité notable par action de l'ammoniaque sur le β-phényl-β-méthoxy-α-cyanacrylate d'éthyle. C'est le β-amino-α-cyanocinnamate d'éthyle :



ANALYSES

Dosages de carbone et d'azote

1° Substance, 0 gr. 1655; CO², 0 gr. 4055; H²O, 0 gr. 0804;

2° Substance, 0 gr. 1598; CO², 0 gr. 3915; H²O, 0 gr. 0798.

Dosage d'azote

1° Substance, 0 gr. 0606; pression, 750 mm.; température, 18°; volume d'azote, 7 cc.;

2° Substance, 0 gr. 1228; pression, 761 mm.; température, 16°; volume d'azote, 13 cc. 8.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé
	I	II	pour $C^{12}H^{12}O^2N^2$
C	66,81	66,80	66,66
H	5,39	5,54	5,55
N	13,06	12,91	12,91

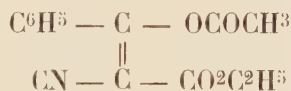
§ 5. — Action du chlorure d'acétyle sur le benzoylcyanacétate d'éthyle argentinique

On obtient en opérant comme pour les homologues précédemment décrits une huile visqueuse, se prenant en une masse ferme mais sans cristalliser quand on le plonge dans le chlorure de méthyle, elle se décompose quand on essaie de la distiller dans le vide.

Les réactifs hydratants la décomposent en acide acétique et en benzoylcyanacétate d'éthyle fondant à 40°5.

L'analyse lui attribue l'analyse centésimale $C^{14}H^{13}O^4N$.

Nous nous trouvons donc en présence du β -phényl- β -acétyloxy- α -cyanacrylate d'éthyle :



ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 1725; CO^2 , 0 gr. 4106; H^2O , 0 gr. 0835;

2° Substance, 0 gr. 1957; CO^2 , 0 gr. 4645; H^2O , 0 gr. 0952.

Dosages d'azote

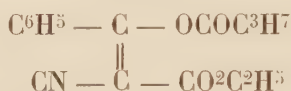
Substance, 0 gr. 2221; pression, 750 mm. 3; température, 15°; volume d'azote, 10 cc. 8.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ⁶ H ⁵ O ⁴ N
	I	II	
C :	64,91	64,72	64,9
H :	5,38	5,4	5
N	»	5,57	5,4

§ 6. — Action du chlorure de butyryle sur le
benzoylcyanacétate d'éthyle argentique

Cette réaction conduite suivant la méthode générale fournit le
β-phényl-β-butyryloxy-α-cyanacrylate d'éthyle :



qui se présente sous forme d'une huile jaunâtre visqueuse, à odeur faible, ne distillant pas dans le vide sans décomposition. Cette huile mise en contact avec du carbonate de potasse sec pendant un temps assez long puis reprise par l'éther ne colore plus en rouge le perchlorure de fer et peut être considérée comme pure.

Dissoute dans l'alcool absolu et traitée au sein de ce dissolvant par l'acide sulfurique concentrée elle dégage nettement l'odeur d'ananas caractéristique du butyrate d'éthyle.

Elle est rapidement décomposée par l'eau et les alcalis en donnant du benzoylcyanacétate d'éthyle fondant à 40°-41° et de l'acide butyrique :



ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 2640 ; CO², 0 gr. 6425 ; H²O, 0 gr. 1468.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 111 ; pression, 746 mm. ; température, 18°5 ; volume d'azote, 5 cc.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{17}O^4N$
C	66,36	66,69
H	6,21	5,9
N	5,02	4,9

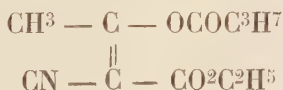
L'ammoniaque et l'éthylamine donnent les sels correspondants de l'éther benzoylecyanacétique.

§ 7. — Action du chlorure de butyryle sur l'acétylcyanacétate d'éthyle argentine

Nous avons fait réagir 21 gr. de sel d'argent de l'acétylcyanacétate de méthyle sur 8 gr. de chlorure de butyryle, au réfrigérant à reflux et en présence d'éther. Après avoir séparé le chlorure d'argent et chassé l'éther on a distillé dans le vide sous 20 mm. et on a recueilli de 100° à 133° de produits acides à odeur butyrique, de 133° à 150° une huile colorant fortement en rouge le perchlorure de fer enfin entre 150° et 170° une huile ne colorant plus le même réactif et qui, soumise à une nouvelle distillation, bout à 160° sous 20 mm. en subissant déjà à cette température un commencement de décomposition.

Nous avons mis en évidence la présence du radical butyryle en traitant par l'alcool et l'acide sulfurique qui donnent une odeur d'ananas et nous avons isolé après traitement par l'eau un corps fondant à 46° 5 comme l'acétylcyanacétate de méthyle.

L'analyse lui attribue la formule centésimale $C^{10}H^{15}O^4N$ et ses propriétés en font le *β-méthyl-β-butyryloxy-α-cyanacrylate d'éthyle* :



ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 485 ; CO², 0 gr. 999 ; H²O, 0 gr. 303.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 265; pression, 760 mm.; température, 16°,
volume d'azote, 14 cc. 5.

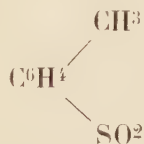
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{15}O^4N$
C	56,17	56,33
H	7,14	7,04
N	6,35	6,57

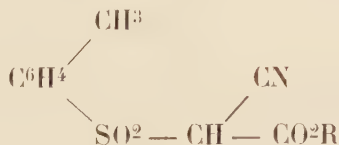
CHAPITRE III

ACTION DES CHLORURES DES ACIDES TOLUÈNESULFONIQUES SUR LES ÉTHERS CYANACÉTIQUES

Les corps possédant un radical crésylsulfureux :



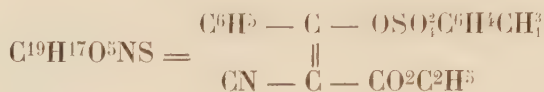
cristallisant en général très facilement surtout lorsqu'il s'agit du composé para, nous avons cherché à introduire ce radical dans la molécule cyanacétique. Pour y parvenir nous nous sommes adressés aux chlorures des acides toluènesulfoniques. Malheureusement si ces corps réagissent sur les sels d'argent des éthers acylecyanacétiques ils sont sans action sur les éthers cyanacétiques sodés. Les combinaisons de la forme :



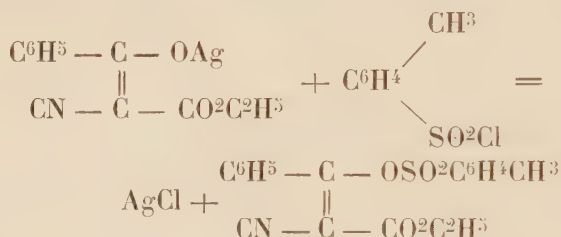
n'ont donc pu être préparées.

Nous avons essayé l'action des chlorures ortho et paracrésylsulfureux. Les dérivés ortho ne nous ont donné que des huiles visqueuses, incristallisables, colorées en jaune, en rouge ou en brun et ne distillant pas dans le vide sans décomposition. Seuls les dérivés para nous ont amené à des composés cristallisés, tels que les β -phényl- β -paratoluènesulfoneoxy- α -cyanacrylate d'éthyle et de méthyle et le β -méthyl- β -paratoluènesulfoneoxy- α -cyanacrylate de méthyle dont nous allons entreprendre l'étude.

β-phényl-β-paratoluène-sulfoneoxy-α-cyanacrylate d'éthyle



Préparation. — Le β-phényl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanacrylate d'éthyle s'obtient par action du chlorure d'acide paratoluène sulfonique sur le benzoylecyanacétate d'éthyle argentique suivant l'équation :



La réaction est très pénible et toujours incomplète en présence de l'éther et au réfrigérant ascendant.

Nous avons opéré en nous servant de benzine comme dissolvant et en portant le mélange à la température de 100° dans des flacons très épais et bouchés. Au bout de trois ou quatre jours on essore pour séparer le chlorure d'argent, qu'on épuise par de la benzine. Les liquides sont réunis et évaporés à siccité. Le résidu est repris par l'éther et la ligroïne et la solution est abandonnée à l'évaporation spontanée. Après plusieurs cristallisations abandonnent un corps fondant à 84°.

Forme cristalline du β-phényl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanacrylate d'éthyle



Triclinique. Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $m(\bar{1}\bar{1}0)$, $t(110)$, $f^{1/2}(111)$, $b^{1/2}(\bar{1}11)$.

$$\begin{aligned} h^1g^1(100-010) & 87^\circ 49' ; \alpha = 86^\circ 6', \\ pg^1(001-010) & 97^\circ 15' ; \beta = 97^\circ 56', \\ {}^*h^1p(100-001) & 102^\circ 46' ; \gamma = 103^\circ. \\ & 1,5169 : 1 : 0,4096. \end{aligned}$$

Angles	Calculés	Observés
$mh^1(\bar{1}\bar{1}0-100)$	»	*125°18'
$th^1(110-100)$	»	*122°20'
$mp(\bar{1}\bar{1}0-001)$	91°4'	91°
$tp(110-001)$	»	*103°24'
$f^{1/2}p(111-001)$	»	*157°30'
$f^{1/2}h(111-100)$	113°14'	113°20'
$b^{1/2}p(\bar{1}\bar{1}1-001)$	152°41'	152°40'
$b^{1/2}h^1(\bar{1}11-\bar{1}00)$	91°49'	91°40'

ANALYSES

Dosages de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre

- 1° Substance, 0 gr. 1543 ; CO², 0 gr. 3378 ; H²O, 0 gr. 0623 ;
 2° Substance, 0 gr. 1313 ; pression, 764 mm. ; température, 18° ;
 volume, 4 cc. 4 ;
 3° Substance, 0 gr. 4253 ; sulfate de baryum, 0 gr. 2493.
 Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁷ O ² NS
C. . .	59,68	59,84
H. . .	4,49	4,46
N. . .	3,78	3,67
S. . .	8,06	8,39

Détermination du poids moléculaire .

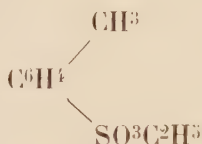
Substance	1 gr. 1406
Poids de benzène	32 gr. 383
Point de congélation du benzène	5°51

Point de congélation de la dissolution	5°06
Abaissement du point de congélation	0°45
Poids moléculaire trouvé	377
— — — calculé	381

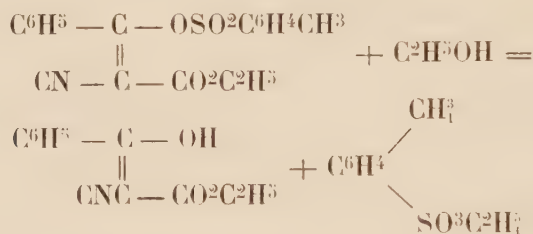
Propriétés. — Le phénylparatoluènesulfoneoxycyanacrylate d'éthyle est beaucoup plus stable que les dérivés acylacétylcyanacétiques dont nous nous sommes occupés jusqu'à présent.

Il faut pour le saponifier entièrement une ébullition d'au moins cinq à six heures en présence de l'eau et d'une heure en présence des alcalis.

L'alcool absolu ne doit pas être employé comme dissolvant car il réagit en donnant naissance au benzoylecyanacétate d'éthyle et au paracrésylsulfonate d'éthyle :



fondant à 32-33° formés suivant la formule :



β-phényl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanacrylate de méthyle



Ce corps a été obtenu en faisant réagir 20 gr. de benzoylecyanacétate de méthyle argentique avec 12 gr. de chlorure d'acide paratoluènesulfonique dissous dans 40 cm³ de benzine, le tout placé dans un flacon épais et porté trois jours à 100°.

Le phénylparatoluènesulfoneoxycyanacrylate de méthyle fond à 97°-98°. Il est très soluble dans l'éther, la benzine, le toluène et l'al-

cool, mais ce dernier solvant le décompose comme son homologue précédemment étudié en donnant naissance à l'éther paracrésylsulfonique.

L'analyse lui attribue la formule $C^{18}H^{15}O^5NS$.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 1436 ; CO_2 , 0 gr. 3090 ; H_2O , 0 gr. 0523.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1602 ; pression, 766 mm. ; température, 25°, volume d'azote, 5 cc. 8.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^5NS$
C . . .	58,67	58,85
H . . .	4,04	4,08
N . . .	3,95	3,81

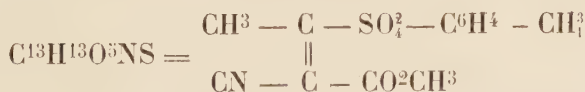
Détermination du poids moléculaire

La méthode cryoscopique conduit aux résultats suivants :

Substance	1 gr. 1549
Poids de benzine	34 gr. 4321
Point de congélation du benzène	5°23
Point de congélation de la dissolution . . .	4°78
Abaissement du point de congélation	0°45

Poids moléculaire trouvé : 365 ; calculé : 367.

§ 3. — β -méthyl- β -paratoluènesulfoneoxy- α -cyanacrylate de méthyle



La préparation de ce composé s'est effectuée dans un flacon bouché à 100° comme pour les éthers précédents. La liqueur benzé-

nique qui est fortement colorée en noir est, après concentration, additionnée de ligroïne qui précipite une huile noirâtre qu'on sépare par décantation. La liqueur abandonne ensuite le méthylparatoluènesulfoneoxycyanaacrylate de méthyle sous forme de petits cristaux microscopiques fondant à 116°.

ANALYSE

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 2268 ; CO², 0 gr. 4272 ; H²O, 0 gr. 0834.
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹³ O ⁵ NS
C . . .	51,36	51,14
H . . .	4,23	4,26

Le β-méthyl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanaacrylate de méthyle contrairement aux corps précédents se décompose très facilement à l'air humide à plus forte raison en présence d'eau, d'alcalis ou d'acides en mettant en liberté de l'éther acétylcyanacétique fondant à 46° et de l'acide paracrésylsulfonique fondant à 104°-105°.

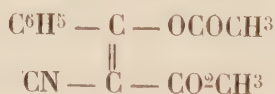
CONCLUSIONS

Nous avons dans ce qui précède les éléments suffisants pour justifier la formule énolique que nous avons adoptée.

A l'impossibilité de préparer les oximes et les hydrazones des éthers acylacylcyanacétiques viennent s'ajouter les faits suivants qui font rejeter la formule dicétonique.

1° L'élimination sous l'action des agents hydrolysants du radical acide introduit en dernier lieu, fait qui se comprendrait mal avec la forme méthinique.

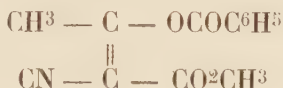
Dans le cas du β-phényl-β-acetoxy-α-cyanaacrylate de méthyle :



c'est le radical CH³CO — qui s'élimine le premier, le radical C⁶H⁵CO — restant fixé à la molécule cyanacétique d'une façon

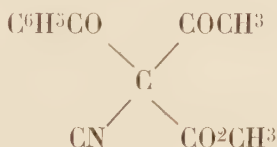
tellement énergique que si l'on prolonge l'action des alcalis c'est la fonction éther de l'éther benzoylcyanacétique $C^6H^5COCH(CN)CO^2C^6H^5$ qui disparaît pour donner naissance à la cyanacétophenone $C^6H^5COCH^2CN$. On ne trouve de l'acide benzoïque dans les produits de la réaction qu'après une ébullition prolongée pendant au moins 24 heures ou un contact de plus de quinze jours à la température du laboratoire, alors que l'édifice moléculaire est entièrement détruit.

Avec le β -méthyl- β -benzoyloxy- α -cyanacrylate de méthyle :



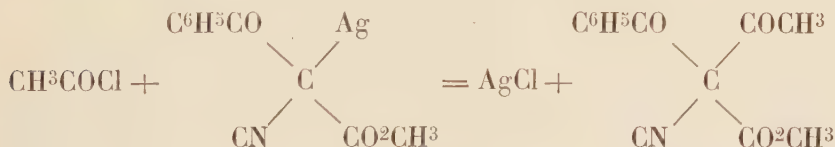
c'est au contraire le radical C^6H^5CO qui est déplacé le premier.

2° En outre si l'on adopte la formule dicétonique l'éther acétylbenzoylcyanacétique de formule :

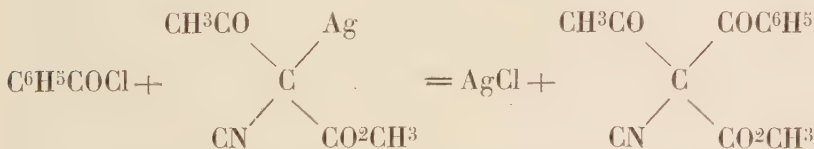


devrait pouvoir être préparé par deux voies différentes.

Par action du chlorure d'acétyl sur le sel argentique du benzoylcyanacétate de méthyle :

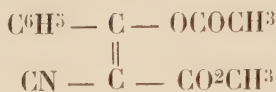


et inversement par action du chlorure de benzoyle sur le sel d'argent de l'acétylcyanacétate de méthyle :

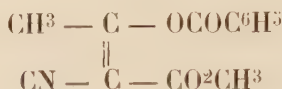


or, on obtient en opérant ainsi deux corps absolument distincts qui

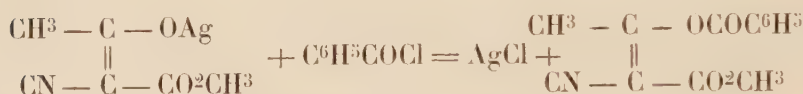
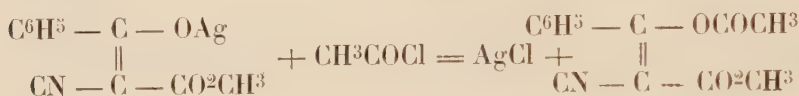
sont, nous l'avons vu, le β -phényl- β -acétoxy- α -cyanaacrylate de méthyle :



et dans le second le β -méthyl- β -benzoyloxy- α -cyanaacrylate de méthyle :

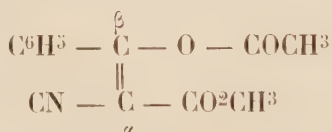


Leur formation s'explique très naturellement avec les formules énoliques :



Nous devons également ici justifier la nomenclature dont nous nous sommes servis.

Le premier isomère :

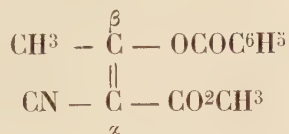


peut être considéré comme un éther cyané de l'acide β -oxycinnamique et être appelé β -acétoxy- α -cyanocinnamate de méthyle.

Une autre dénomination adoptée pour les composés analogues par L. Claisen (1) rappelle bien la préparation et le mode de liaison des atomes de carbone. On peut dire en parlant du même corps : α C-benzoyl- β O-acétyl- α -cyanacétate de méthyle : α C indiquant que le radical benzoyl est fixé au carbone α par son atome de carbone β ; β O que le radical acétyl se rattache à ce dernier atome de carbone β par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène.

1. L. Claisen et W. Ledel, *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXXVII, pp. 464 et 483.

De même le second isomère :



dérive de l'acide crotonique. Il est le β -benzoyloxy- α -cyanocrotonate de méthyle. Si l'on veut indiquer qu'il a été obtenu en portant de l'éther cyanacétique on le dénommera α C-acétyl- β O-benzoyl- α -cyanacétate de méthyle.

CHAPITRE IV

ÉTUDE COMPARATIVE DES ÉTHERS ACYLACYLCYANACÉTIQUES ET DES ÉTHERS ALCOYLACYLCYANACÉTIQUES

Ethers aminoacylcyanacétiques

D'après ce qui précède on a pu se rendre compte que, si les éthers acylacylcyanacétiques se rapprochent beaucoup des éthers alcoylacylcyanacétiques, en particulier par leur mode de formation, leur constitution et leurs principales propriétés, ils en diffèrent néanmoins en quelques points.

C'est ainsi que pour les obtenir, il faut prendre des précautions beaucoup plus minutieuses et n'opérer qu'avec des sels d'argent préalablement desséchés à 140°.

Les dérivés acylacylés ont un point de fusion inférieur à celui des dérivés alcoylacylés de poids moléculaires sensiblement approchants.

Ils sont beaucoup plus instables et se décomposent rapidement, même par la seule action de l'eau.

Enfin, et c'est sur ce point que nous insistons, ils donnent avec l'ammoniaque presque uniquement les sels ammoniacaux de l'éther acylecyanacétique correspondant tandis que les éthers alcoylacylcyanacétiques donnent l'amine.

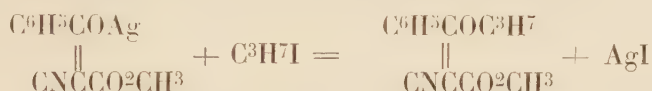
Il nous a paru intéressant de nous rendre compte si les amines grasses se conduisaient comme l'ammoniaque avec ces derniers éthers. A cet effet nous avons préparé quelques éthers alcoylacylcyanacétiques pour compléter l'étude qu'en avait déjà faite MM. A. Haller et Blanc et nous avons étudié pour chacun d'eux les dérivés aminés qu'ils nous ont permis d'obtenir.

§ 1. — Action de l'iodure de propyle sur le benzoylecyano-
cétate de méthyle argentique

Préparation du β-phényl-β-propyloxy-α-cyanacrylate de méthyle

On place dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux 25 gr. de benzoylecyanoacétate de méthyle argentique avec 150 cm³ d'éther sec et on verse 12 gr. d'iodure de propyle. On porte à l'ébullition pendant huit heures. On filtre et on distille la liqueur filtrée pour chasser l'éther. On reprend par le chloroforme qui abandonne l'éther β-phényl-β-propyloxy-α-cyanacrylique à l'état de paillettes fondant à 84°.

Ce corps qui peut être considéré comme le β-propyloxy-α-cyanocinnamate de méthyle a pris naissance suivant l'équation :



Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, assez soluble dans le toluène.

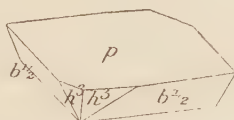
Forme cristalline du β-phényl-β-propyloxy-α-cyanacrylate de méthyle

Clinorhombique. Les mesures sont très mauvaises, la plupart des faces donnent de multiples images.

Faces observées ; $p(001)$, $h^3(210)$, $b^{1/2}(\bar{1}11)$.

$$1,7907 : 1 : 1,7032 ; ph^1(001100) = 95^\circ 19'$$

Analyses	Calculés	Observés
$h^3h^3(2\bar{1}0-210)$	»	$96^\circ 40'$
$h^3p(210-001)$	»	$94^\circ 10'$
$b^{1/2}b^{1/2}(\bar{1}11-\bar{1}11)$	»	$75^\circ 34'$
$b^{1/2}p(\bar{1}11-001)$	115°9	115°



Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 153 ; CO², 0 gr. 3833 ; H²O, 0 gr. 0827.

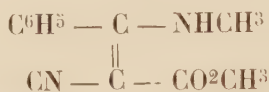
Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1666 ; pression, 759 mm. 5 ; température, 16° ; volume d'azote, 8 cc. 2.

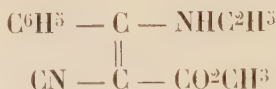
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁵ O ² N
C.	68,31	68,57
H	6,09	6,12
N	5,69	5,71

Traité par l'ammoniaque cet éther fournit l'aminobenzoylcyanacétate de méthyle fondant à 180°-181° et qui a été étudié précédemment ; avec la méthylamine en solution aqueuse à 33 0. 0 on obtient le méthylaminobenzoylcyanacétate de méthyle :



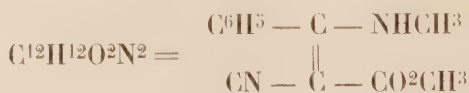
qui fond à 128°5 ; avec l'éthylamine on a l'éthylaminobenzoylcyanacétate de méthyle :



fondant à 123°-124°.

Nous ne nous occuperons ici que des deux dérivés amines suivants.

Méthylaminobenzoylcyanacétate de méthyle



Syn. : β-méthylamino-α-cyanocinnamate de méthyle.

Ce composé fond à 128°5. Il est très soluble dans l'alcool et l'acétone et donne à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 0612 ; CO², 0 gr. 151 ; H²O, 0 gr. 0303.

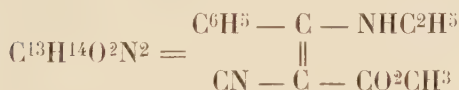
Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1024 ; pression, 759 mm. ; température, 18° ; volume d'azote, 11 cc. 5.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹² N ² O ²
C	66,71	66,66
H	5,51	5,55
N	12,83	12,96

Ethylaminobenzoylcyanacétate de méthyle



Syn. : β-éthylamino-α-cyanocinnamate de méthyle.

Paillettes brillantes fondant à 123°-124°.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 1935 ; CO², 0 gr. 4806 ; H²O, 0 gr. 1056.

Dosage d'azote

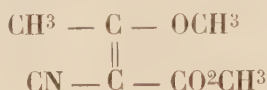
Substance, 0 gr. 1880 ; pression, 747 mm. ; température, 15° ; volume d'azote, 20 cc. 1.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ O ² N ²
C	67,73	67,82
H	6,06	6,08
N	12,20	12,17

§ 2. — Action de l'iodure de méthyle sur l'acétylcyanacétate de méthyle argentique

On obtient très facilement ainsi en suivant la méthode générale le β -méthyl- β -méthoxy- α -cyanaacrylate de méthyle ou β -méthoxy- α -cyanocrotonate de méthyle :



qui fond à 96°-97°.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 1061 ; CO², 0 gr. 2110 ; H²O, 0 gr. 0534.

Dosage d'azote

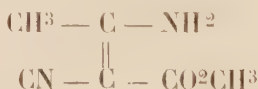
Substance, 0 gr. 091 ; pression, 760 mm. ; température, 17° ; volume d'azote, 7 cc. 3.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁰ O ³ N
C.	54,22	54,19
H	5,81	5,80
N.	9,23	9,03

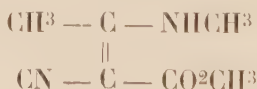
En partant de cet éther nous avons préparé en suivant les modes opératoires que nous exposerons ci-dessous les dérivés animés suivants :

Aminoacétylcyanacétate de méthyle :



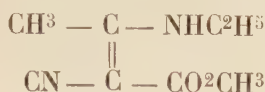
fondant à 181°5.

Méthylaminoacétylcyanacétate de méthyle :



fondant à 123°.

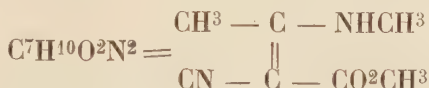
Ethylaminoacétylcyanacétate de méthyle :



fondant à 73°.

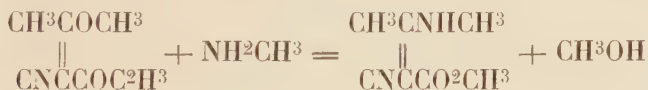
La première de ces amines a été étudiée par Held (1). Nous ne nous en occuperons pas à nouveau. Les deux autres jouissent des propriétés suivantes.

Méthylaminoacétylcyanacétate de méthyle



Syn. : β -méthylamino- α -cyanocrotonate de méthyle,

Nous avons obtenu la méthylaminoacétylcyanacétate de méthyle par action de la méthylamine à 33 0 0 sur le β -méthyl- β -méthoxy- α -cyanacrylate de méthyle à la température ordinaire :



Le produit insoluble dans l'eau qui s'est formé est recueilli et purifié par cristallisations dans l'alcool où il est très soluble. Il fond à 123°.

Les solutions sont neutres au tournesol.

La potasse le décompose en méthylamine reconnaissable à son odeur et en acétylcyanacétate de méthyl fondant à 46°5.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 0721 ; CO², 0 gr. 145 ; H²O, 0 gr. 0441.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1158 ; pression, 746 mm. ; température, 18° ; volume d'azote, 18 cc. 8.

1. A. Held, *loc. cit.*, p. 58.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{10}O^2N^2$
C	54,86	54,54
H. . . .	6,79	6,49
N. . . .	18,25	18,18

Ethylaminoacétylcyanacétate de méthyle



Syn. : β -éthylamino- α -cyanocrotonate de méthyle.

Ce composé a été obtenu dans les mêmes conditions que le précédent en substituant l'éthylamine en solution aqueuse à 33 0 0 à la méthylamine.

Il fond à 73° ; il est soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 1369 ; CO² 0 gr. 2876 ; H²O, 0 gr. 0876.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 0849 ; pression, 75 mm. 3 ; température, 16° : volume d'azote, 13 cc. 3.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{12}O^2N^2$
C	57,23	57,14
H. . . .	7,10	7,14
N. . . .	16,72	16,66

Dans la même série de composés aminés nous avons préparé l'éther éthylique suivant :

Méthylaminobenzoylcyanacétate d'éthyle



Syn. : β -méthylamino- α -cyanocinnamate d'éthyle,

Ce corps se forme lorsqu'on fait agir la méthylamine en solution aqueuse à 33 0/0 à la température ordinaire sur le β -phényl- β -méthoxy- α -cyanacrylate d'éthyle déjà décrit par M. A. Haller.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool il fond à 104°-105°.

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 143 ; CO², 0 gr. 356 ; H²O, 0 gr. 078.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 2033 ; pression, 765 mm. ; température, 18° ; volume d'azote, 21 cc. 6.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ O ² N ²
C	67,89	67,82
H	6,06	6,08
N	12,24	12,17

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ÉTHERS MÉSOXALIQUES

Historique

Jusqu'à ces dernières années on ne connaissait pour préparer les éthers mésoxaliques que deux procédés qui ne permettaient d'obtenir ces corps qu'avec de très faibles rendements.

Conrad et Brückner (1) en avaient retiré une petite quantité de la distillation de l'éther acétylbromotartrique et Petrief (2) de l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de l'acide mésoxalique obtenu en partant de l'alloxane.

MM. L. Bouveault et A. Wahl (3) appliquèrent aux éthers maloniques la méthode qui leur avait permis d'arriver au dicétobutyrate d'éthyle en partant de l'éther acétylacétique. Les éthers maloniques sodés en solution alcoolique donnent par action du nitrite de méthyle des éthers nitrosomaloniques dont le groupe isonitrosé est facilement saponifié au moyen du peroxyde d'azote.

En 1905 nous (4) avons fait connaître le mode de préparation que

1. Conrad et Brückner, *Ber. d. D. Chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3000.

2. Petrief, *J. Russ. Chem. Ges.*, t. X, p. 75.

3. L. Bouveault et A. Wahl, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1221, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 963.

4. Ch. Schmitt, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1400.

nous décrivons plus loin et presque en même temps, Richard Sydney Curtiss (1) indiquait un procédé qui ne diffère du nôtre que par la manière de préparer les vapeurs nitreuses. Il s'adressait à l'acide nitrique et à l'acide arsénieux alors que nous avons eu recours à l'acide sulfurique et au nitrite de soude.

Préparation des éthers mésoxaliques

Nous avons préparé ces éthers avec un rendement de 65 0/0 environ en faisant passer un courant de vapeurs nitreuses bien desséchées sur les éthers maloniques correspondants en dissolution dans l'éther additionné d'anhydride acétique.

Les vapeurs nitreuses étaient obtenues par décomposition du sulfate acide de nitrosyle par l'eau. Le sulfate acide de nitrosyle provenait de l'action du nitrite de soude desséché à 120° sur l'acide sulfurique concentré. Pour éviter un dégagement immédiat de vapeurs nitreuses il est de toute nécessité d'abaisser fortement la température de l'acide par un séjour assez long dans un mélange de glace et de sel et d'introduire ensuite le nitrite par petites quantités en agitant continuellement.

Les proportions à employer sont les suivantes :

Nitrite de soude, 40 gr.

Acide sulfurique concentré, 100 gr.

Pour transformer 100 gr. de malonate d'éthyle en mésoxalate il faut au moins 1.000 grammes de nitrite et 2.500 gr. d'acide sulfurique.

La préparation demande deux à trois jours.

L'appareil se compose d'un ballon de deux litres dans lequel on a introduit le mélange dont il vient d'être parlé et qui est maintenu dans la glace. Il est muni d'un bouchon paraffiné percé de trois trous ; l'un porte un tube de sûreté contenant de l'acide sulfurique, l'autre un entonnoir à robinet qui permettra de faire tomber l'eau goutte à goutte et le troisième fait communiquer le ballon par l'intermédiaire d'un tube recourbé deux fois à angle droit avec un flacon vide où se condenseront l'acide sulfurique et le sulfate de nitrosyle entraînés. A la suite on place une colonne de ponce chargée d'anhydride phosphorique qui desséchera les gaz avant leur passage dans la solution d'éther malonique.

Le ballon qui contient ce dernier corps est muni d'un réfrigérant

1. Richard Sydney Curtiss, *American Chem. J.*, 1905, t. XXXIII, p. 603.

ascendant pour condenser l'éther qui entre dans une assez vive ébullition, dès que la réaction est amorcée.

La grande difficulté de cette opération est d'obtenir un dégagement régulier de vapeurs nitreuses. Les premières gouttes d'eau tombant sur le sulfate de nitrosyle, amènent une absorption puis subitement la décomposition s'opère, des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance en soulevant toute la masse qui arrive quelquefois à obstruer le tube de dégagement. Il est presque impossible de modérer la réaction même en refroidissant énergiquement par l'addition de glace et de sel. Cependant on remplace avantageusement l'eau pure par une solution saturée de nitrite de soude jusqu'au moment où l'on a plus à craindre une production de vapeurs par trop rapide.

La solution de malonate (100 gr.) dans l'anhydride acétique (80 gr.) et l'éther (80 gr.) se colore en vert foncé dès les premières bulles. Au bout d'un certain temps la température s'élève, le ballon se remplit d'abondantes vapeurs nitreuses en même temps que le liquide prend une teinte jaune faible. A la fin de la réaction la masse se recolore en vert puis en bleu foncé.

La réaction terminée la liqueur est soumise à la distillation dans le vide. Il se dégage immédiatement, à la température ordinaire, des vapeurs nitreuses, puis vers 60°-70° sous 35 à 25 mm. passent de l'anhydride et de l'acide acétique, vers 90° sous la même pression distille le malonate d'éthyle qui n'a pas été complètement transformé. Enfin le thermomètre monte progressivement de 95° à 135° sous 25 mm. et une huile visqueuse, jaune verdâtre vient se déposer dans le tube de dégagement qu'il est nécessaire de chauffer pour éviter une obstruction.

L'huile abandonnée à elle-même cristallise peu à peu et les cristaux purifiés par cristallisations dans l'alcool, l'éther ou la benzine donnent rapidement l'éther mésoxalique ou plutôt son hydrate.

Quand dans la distillation on dépasse la température de 135° on voit la pression tomber brusquement par suite du dégagement d'un gaz incombustible et insoluble dans les alcalis, constitué par conséquent par de l'azote. Il passe de nouvelles quantités de mésoxalate, mais on a aucun intérêt à continuer la distillation. Le contenu du ballon commence à se charbonner et le produit se souille de substances résineuses qui gênent considérablement l'extraction des dernières portions de mésoxalates. Il vaut mieux reprendre le résidu par l'éther qui, après évaporation, fournit une nouvelle cristallisation du corps cherché. Quant aux impuretés ne cristallisant pas et

ne distillant pas dans le vide elles représentent environ 20 0/0 de l'éther malonique employé.

Propriétés des éthers mésoxaliques

I. — MÉSOXALATE DE MÉTHYLE

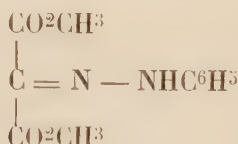
L'hydrate de l'éther diméthylque de l'acide mésoxalique :



obtenu comme il vient d'être indiqué, cristallise en prismes volumineux fondant à 81°-82° et bouillant à 110°-115° sous 20 mm. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques tels que l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'acétone.

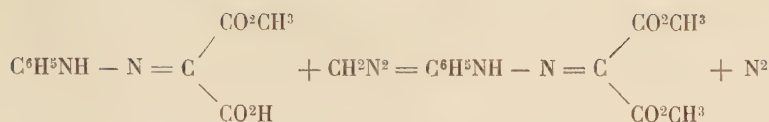
Il est identique avec le mésoxalate de méthyle préparé par les autres procédés dont il a été question. Pour vérifier cette identité nous avons préparé sa phénylhydrazone.

Phénylhydrazone du mésoxalate de méthyle



Nous avons placé dans un petit ballon et abandonné à la température du laboratoire cinq grammes d'éther mésoxalique et trois grammes de phénylhydrazine dissous dans 40 cm³ d'acide acétique étendu à 1 0 0. Après vingt-quatre heures nous avons essoré le magma cristallin qui s'était formé et nous avons obtenu après plusieurs cristallisations dans l'alcool des aiguilles très fines de coloration jaunâtre fondant à 62°, c'est-à-dire au même point que celles obtenues indirectement par O. Pechman (1) par action du diazométhane sur l'éther acide-benzèneazomalonique :

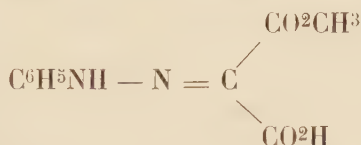
1. V. Pechmann, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXV, p. 484 ; t. XXVIII, p. 858. — Cet éther acide avait été obtenu par R. Meyer (*Deutsch. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 1241) en traitant par l'iode de méthyle le sel d'argent de la phénylhydrazène de l'acide mésoxalique. Voir aussi E. Fisher et Elbers, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 578, et *Liebigs Ann.*, t. CCVII, p. 353.



La phénylhydrazone du mésoxalate de méthyle est facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique, difficilement soluble dans l'éther, l'eau bouillante et les liqueurs alcalines étendues.

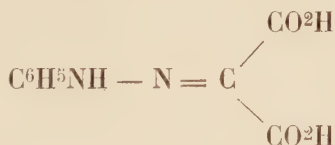
L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune.

Chauffée avec de la soude à 100,0 puis traitée par l'acide sulfurique étendu elle donne la phénylhydrazone de l'éther acide :



qui fond à 125°-126°.

Si l'on prolonge l'action des alcalis la solution de jaune qu'elle était primitivement devient rouge et met en liberté par addition d'un acide, l'hydrazone de l'acide mésoxalique :



fondant à 163°-164° comme l'avaient signalé V. Pechman, E. Fisher et Elbert, C. Bulow et E. Hailir (1), C. Bulow et Ganghofer (2).

II. — MÉSOXALATE D'ÉTHYLE

Cet éther préparé par notre procédé distille entre 125°-130° sous 30 mm., entre 106°-107° sous 20 mm. Après cristallisation dans le chloroforme ou l'acétone il se présente sous forme de petits prismes fondant à 57° comme le mésoxalate d'éthyle préparé par les procédés cités à propos de son homologue méthylique et par celui de MM. L. Bouveault et A. Wahl (3).

1. C. Bulow et E. Hailir, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXV, p. 915.

2. C. Bulow et Ganghofer, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 417.

3. L. Bouveault et A. Wahl, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 964.

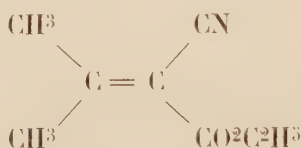
CHAPITRE II

CONDENSATION DES ÉTHERS MÉSOXALIQUES AVEC LES ÉTHERS CYANACÉTIQUES EN PRÉSENCE DU PIPÉRIDINE

L'étude de l'action condensante des bases organiques a fait en 1904 l'objet d'un très important travail d'ensemble de E. Knoevenagel. On trouvera dans le mémoire de l'auteur une bibliographie très complète de la question (1).

Nous ne retiendrons ici que les résultats obtenus par Komppa (2). Ils ont trait aux condensations de l'acétone avec les éthers cyanacétiques en présence de pipéridine ou de diéthylamine, condensation qui l'ont amené à deux classes de corps tels que les suivants :

1° L'éther diméthylméthylènegyanacétique :



fondant à 28° et bouillant à 108° sous 10 mm.

2° L'éther diméthylméthylènedicyanacétique :



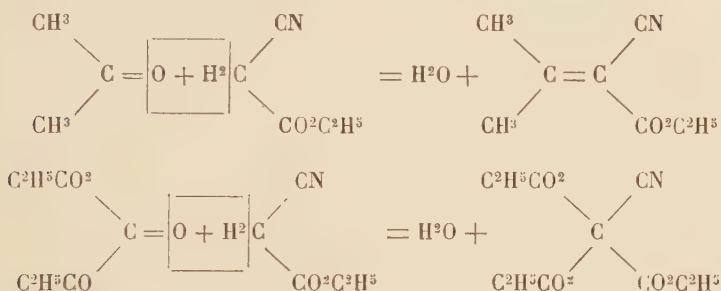
fondant à 54° et bouillant à 186°-188° sous 10 mm.

1. E. Knoevenagel, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 4461.

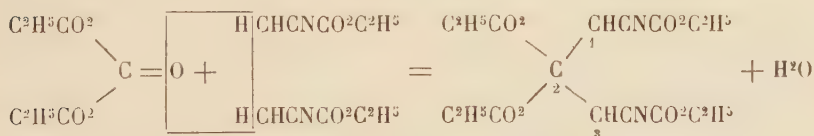
2. G. Komppa, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXIII, p. 3530.

Comme on le verra dans la suite nous avons également obtenu deux sortes de corps absolument comparables, en mettant en présence de pipéridine les éthers mésoxaliques qui renferment une fonction cétone et les éthers cyanacétiques qui contiennent un groupe — CH² négatif.

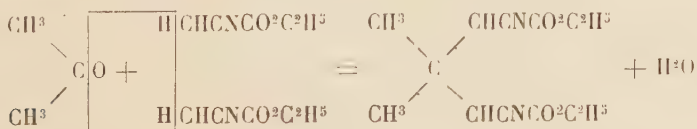
C'est ainsi que nous avons obtenu le *cyanoéthylène tricarboxylate d'éthyle* qui correspond à l'éther *diméthylméthylènedicyanacétique*, tous deux résultent d'une condensation molécule à molécule des deux corps mis en contact, suivant les équations similaires :



De même à l'éther *diméthylméthylènedicyanacétique* correspond le *propane 1,3 dicyano 2,2, dicarboxylate d'éthyle 1,4 dicarboxylate de méthyle* résultant de l'union de deux molécules de cyanacétate avec une molécule de mésoxalate :



comme l'éther diméthylméthylènedicyanacétique résulte de la combinaison de deux molécules de cyanacétate avec une molécule d'acétone.



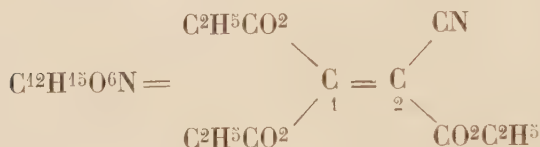
Nos composés éthyléniques présentent encore ceci de commun avec les produits de Komppa à savoir qu'ils ne réduisent pas le permanganate de potasse et qu'ils ne fixent pas le brome.

Ils en diffèrent toutefois en ce que les premiers donnent quand

on essaie de les saponifier de l'acide diméthylacrylique d'ailleurs avec un rendement de 10 0 0 seulement alors que nos composés nous ont conduit à de nouveaux produits de condensation très complexes.

§ 1. — Condensation du cyanacétate d'éthyle et du mésoxalate de méthyle

Formation du cyanoéthylènetricarboxylate d'éthyle



Syn. : Tricarboxéthyl 1. 1. 2 cyan. 2 éthylène.

On place dans un ballon 17 gr. de mésoxalate d'éthyle, 12 gr. de cyanacétate d'éthyle et vingt gouttes de pipéridine. On laisse en contact sept jours à la température ordinaire puis on porte dix heures au bain-marie. Les cristaux de mésoxalate se dissolvent peu à peu et la solution d'abord incolore passe au jaune puis au brun clair et finalement après action de la chaleur elle devient presque noire. On distille le liquide dans le vide. Sous 12-15 mm. il passe d'abord entre 100°-110° du cyanacétate d'éthyle bouillant à 207° à 760 mm., puis entre 110°-140° une très petite quantité de mésoxalate d'éthyle n'ayant pas réagi, enfin entre 160° et 190° un liquide visqueux qu'une nouvelle distillation permet d'obtenir très pur. Il bout alors à 173°-174° sous 12 mm. Placé dans un mélange réfrigérant il se prend en une masse cristalline de consistance mielleuse qu'on étend sur de la porcelaine poreuse et qu'on fait cristalliser dans l'alcool et dans l'acétone lorsqu'elle est suffisamment sèche.

Le corps solide qu'on obtient fond à 25°-26°. Il répond à la formule :



ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 2691 ; H²O, 0 gr. 1367 ; CO², 0 gr. 5286 ;

Substance, 0 gr. 2898 ; H²O, 0 gr. 1449 ; CO², 0 gr. 5663.

Dosages d'azote

Substance, 0 gr. 4174 ; pression, 746 mm. 5 ; température, 15° ;
volume d'azote, 20 cc. 5.

Substance, 0 gr. 2782 ; pression, 763 mm. ; température, 15° ;
volume d'azote, 12 cc. 6.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹² H ¹⁵ O ⁸ N
	I	II	
C	53,56	53,28	53,5
H	5,64	5,55	5,6
N	5,59	5,24	5,2

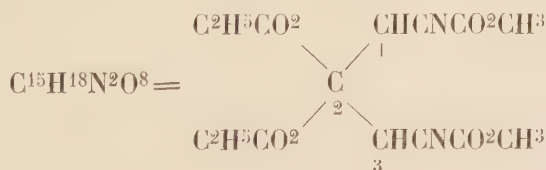
Détermination du poids moléculaire

La détermination du poids moléculaire a été faite par la méthode cryoscopique :

Substance	1 gr. 6204
Poids de benzène.	47 gr. 045
Point de congélation du benzène. . . .	5°43
Point de congélation de la dissolution .	4°82
Abaissement du point de congélation. .	0°61
Poids moléculaire trouvé : 276 ; calculé : 269.	

§ 2. — Condensation du mésoxalate d'éthyle avec un excès de cyanacétate de méthyle

Cette condensation fournit le propane 1.3 dicyano 2.2 dicarboxylate d'éthyle 1.3 dicarboxylate de méthyle :



et on la réalise comme il a été dit à propos du cyanoéthylènetricarboxylate d'éthyle mais en employant deux molécules d'éther cyanacétique au lieu d'une. La réaction est plus longue et ce n'est qu'au bout de quinze jours qu'on commence à voir apparaître à la température ordinaire de petites aiguilles fines. Pour obtenir une condensation complète des corps mis en présence il faut, à diverses reprises porter une heure au bain-marie, abandonner quelques jours en flacons bien bouchés et recueillir les cristaux formés. On ne peut en une seule fois obtenir une grande quantité de substance quel que soit le temps qu'on laisse les corps en contact.

Le propane 1.3 dicyano 2.2 dicarboxylate d'éthyle 1.3 dicarboxylate de méthyle fond à 103°.

Il est peu soluble dans l'éther et l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzène.

Il est soluble dans les alcalis et l'ammoniaque mais il donne naissance à de nouveaux dérivés en présence de ces réactifs.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 1907 ; H²O, 0 gr. 0873 ; CO², 0 gr. 3532 ;
2° Substance, 0 gr. 1554 ; H²O, 0 gr. 0772 ; CO², 0 gr. 2894.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 2532 ; pression, 767 mm. 6 ; température, 16° ; volume d'azote, 17 cc. 3.

2° Substance, 0 gr. 1591 ; pression, 771 mm. 5 ; température, 16° ; volume d'azote, 10 cc. 8.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ N ² O ⁸
	I	II	
C	50,50	50,77	50,84
H	5,09	5,51	5,08
N	7,91	7,95	7,9

Détermination du poids moléculaire

La détermination du poids moléculaire a été faite par la méthode cryoscopique :

Substance	0 gr. 6683
Poids de benzène	37 gr. 718
Point de congélation du benzène	5°36
Point de congélation de la dissolution .	5°12
Abaissement du point de congélation. .	0°24
Poids moléculaire trouvé : 357 ; calculé : 354.	

Action de l'ammoniaque

Cinq grammes de cet éther que nous appellerons pour simplifier éther dicyanopropanetétracarbonique sont dissous dans 10 cm³ d'ammoniaque concentrée. Au bout de quelques heures on étend d'eau et on ajoute un léger excès d'acide sulfurique étendu. On constate un dégagement d'acide carbonique et une couche huileuse ne tarde pas à se rassembler à la partie inférieure du vase ; au bout de 24 heures elle s'est prise en une masse qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant et dans la benzine.

Le point de fusion de ce corps qui répond à la formule $C^{23}H^{25}N^3O^{11}$ est 105°.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 1409 ; CO², 0 gr. 2815 ; H²O, 0 gr. 0638 ;
 2° Substance, 0 gr. 1092 ; CO², 0 gr. 2194 ; H²O, 0 gr. 0488.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 1716 ; pression, 760 mm. ; température, 16° ; volume d'azote, 12 cc. 7 ;

2° Substance, 0 gr. 1894 ; pression, 757 mm. ; température, 16° ; volume d'azote, 13 cc. 7.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{23}H^{25}N^3O^{11}$
	I	II	
C	54,48	54,78	54,87
H	5,02	5,06	4,97
N	8,41	8,32	8,34

Détermination du poids moléculaire

Substance	0 gr. 811
Poids de benzène.	76 gr. 907
Point de congélation du benzène. . . .	5°56
Point de congélation de la dissolution .	5°46
Abaissement du point de congélation .	0°10
Poids moléculaire trouvé : 516 ; calculé : 519.	

La liqueur acide dont on a retiré le composé en $C^{23}H^{24}N^3O^{11}$ cède à l'éther un liquide distillant vers 200° à la pression ordinaire et constitué par du cyanacétate de méthyle qui semble avoir pris naissance dans la réaction suivante :



L'ammoniaque n'a donc agi que comme alcali. Il semble que dans une première phase l'éther dicyanopropanetétracarbonique a été dédoublé en éther cyanoéthylènetétracarbonique et en cyanacétate de méthyle.



et que cet éther cyanoéthylènetétracarbonique $C^{11}H^{13}O^6N$ s'est combiné à une molécule d'éther dicyanopropanetétracarbonique non altérée, combinaison accompagnée de l'élimination de deux molécules d'alcool et d'une molécule d'acide carbonique :



Action de la potasse alcoolique

On traite 10 gr. d'éther dicyanopropanetétracarbonique par 50 cm³ de potasse alcoolique à 10 0 0. On laisse en contact une demi-heure à la température ordinaire en agitant de temps en temps. Quand tout est dissous on étend d'eau et on ajoute un léger excès d'acide sulfurique. L'huile qui se rassemble au fond du récipient prend au bout de quelques heures une consistance mielleuse. On l'étale sur une lame de porcelaine poreuse qui est abandonnée dans le vide sur l'acide sulfurique. Après cette dessiccation la masse devenue ferme est dissoute dans l'alcool et donne par cristallisation un corps fondant à 116°. Ce corps est très instable et perd de

l'acide carbonique à la température ordinaire. Il s'obtient toujours en très petite quantité.

L'analyse lui assigne la formule centésimale $C^{22}H^{23}N^3O^{11}$.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 1184 ; CO^2 , 0 gr. 2279 ; H^2O , 0 gr. 0485.

2° Substance, 0 gr. 154 ; CO^2 , 0 gr. 299 ; H^2O , 0 gr. 0633.

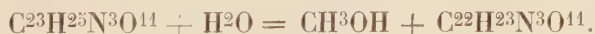
Dosages d'azote

Substance, 0 gr. 0783 ; pression, 761°8 ; température, 20° ; volume d'azote, 5 cc. 6.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{23}N^3O^{11}$
	I	II	
C	52,49	52,22	52,27
H	4,55	4,57	4,55
N	8,12	»	8,31

Ce corps ne diffère de l'éther obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le dicyanopropane tétracarbonique que par CH^2 en moins, ce qui correspond à une perte d'alcool méthylique sous l'action d'un réactif hydratant.



Action de l'acide chlorhydrique gazeux

Nous espérons en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur l'éther dicyanopropane tétracarbonique en solution dans l'alcool, obtenir la transformation des groupes cyanés — CN en groupes éthers — $CO^2C^2H^5$. Nous n'y sommes pas parvenu. La plupart du temps nous n'avons obtenu qu'une huile in cristallisable et se décomposant par distillation dans le vide. Le nombre des composés qui prennent naissance est probablement assez considérable. Outre la transformation que nous recherchions, se produisent sans doute des saponifications et des condensations du même genre que

celles que nous avons rencontré à propos de l'action de l'ammoniaque et de la potasse.

Dans un seul cas nous avons obtenu un corps complexe en $C^{24}H^{31}N^3O^{12}$ en opérant de la façon suivante :

10 gr. de dicyanopropane tétracarboxylate d'éthyle et de méthyle sont dissous dans 50 cm³ d'alcool à 85°. On y fait passer pendant une heure un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Au bout de ce temps on chasse au bain-marie la plus grande partie de l'acide chlorhydrique et on abandonne à la cristallisation. On sépare les cristaux qui se forment, on les essore et on les lave à l'éther. On les purifie par cristallisations successives dans l'alcool, l'acétone et la benzine.

Ils fondent à 99°; sont très solubles dans l'acétone et le chloroforme, un peu moins dans l'alcool, peu dans l'éther, insolubles dans la ligroïne et le toluène.

Il se produit en outre dans la réaction un composé fondant vers 150° mais en quantité insuffisante pour qu'on puisse en faire l'analyse.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

- 1° Substance, 0 gr. 1829; CO², 0 gr. 3475; H²O, 0 gr. 0912;
2° Substance, 0 gr. 2300; CO², 0 gr. 4401; H²O, 0 gr. 1159.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 3221; pression, 752 mm. 7; température, 17°; volume d'azote, 20 cc. 5;

2° Substance, 0 gr. 1867; pression, 751 mm.; température, 20°; volume d'azote, 13 cc.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{24}H^{31}N^3O^{12}$
	I	II	
C	51,72	52,16	52,07
H	5,58	5,55	5,6
N	7,88	7,73	7,59

Détermination du poids moléculaire

La méthode cryoscopique a conduit aux résultats suivants :

Substance	1 gr. 4973
Poids de benzène	70 gr. 818
Point de congélation du benzène	5°32
Point de congélation de la dissolution .	5°13
Abaissement du point de congélation. .	0°19
Poids moléculaire trouvé : 545 ; calculé : 553.	

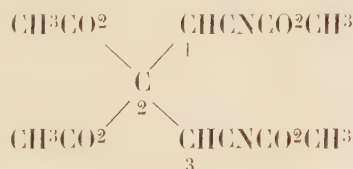
La formule brute qui rend compte de la réaction est la suivante :



Deux molécules de dicyanopropane tétracarbonique se sont condensées avec élimination d'acide carbonique et d'alcool méthylique.

§ 3. — Condensation du mésoxalate de méthyle avec un excès de cyanacétate de méthyle

On obtient ainsi en employant 6 gr. de mésoxalate de méthyle, 8 gr. de cyanacétate de méthyle et 15 gouttes de pipéridine le *propane 1.3 dicyano 1.2.2.3 tétracarboxylate de méthyle* :



Ce corps fond à 120°, il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine et surtout dans l'acétone, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne et le toluène

ANALYSES

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance, 0 gr. 293 ; CO², 0 gr. 515 ; H²O, 0 gr. 114.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1884; pression, 753 mm. 9; température, 20°;
volume d'azote, 14 cc. 4.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{14}N^3O^8$
C	47,92	47,9
H	4,32	4,3
N	8,65	8,6

Action de l'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique réagissant dans les conditions décrites à propos du propane 1.3 dicyano 2.2 dicarboxylate d'éthyle 1.3 dicarboxylate de méthyle mène à un corps de formule centésimale $C^{20}H^{21}N^3O^{11}$, se formant toujours en très petite quantité, très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone et fondant à 115°.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 0919; CO^2 , 0 gr. 169; H^2O , 0 gr. 0357;

1° Substance, 0 gr. 1626; CO^2 , 0 gr. 2984; H^2O , 0 gr. 0621.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 128; pression, 744 mm.; température, 17°;
volume d'azote, 10 cc. ;

2° Substance, 0 gr. 1276; pression, 761 mm.; température, 14°;
volume d'azote, 9 cc. 5.

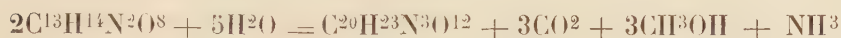
Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{20}H^{21}N^3O^{11}$
	I	II	
C	50,03	50,04	50,10
H	4,31	4,24	4,38
N	8,8	8,7	8,74

On se rappelle qu'en partant de l'éther éthylique de l'acide dicyanopropane tétracarbonique on avait par action de l'acide chlorhydrique un composé en $C^{24}H^{31}N^3O^{12}$. On devrait avoir une réaction parallèle avec l'éther méthylique et l'équation :



devrait correspondre la suivante :



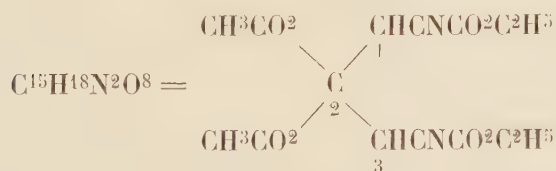
Or le composé qui nous occupe a pour formule centésimale $C^{20}H^{21}N^3O^{11}$. Elle ne diffère de $C^{20}H^{23}N^3O^{12}$ que par une molécule d'eau en moins. Il est permis d'admettre, étant donnée l'impossibilité de graduer l'action de l'acide chlorhydrique, que cette différence provient d'une hydratation moins complète de la fonction nitrile et que dans le premier cas l'un des groupes nitriles — CN a été transformé en — CONH² alors qu'ici ce groupe a été respecté. Quatre molécules d'eau seulement sont entrés en jeu au lieu de cinq.



Nous n'avons pu éclaircir ce point, faute d'une quantité suffisante de matière. Les rendements sont toujours excessivement faibles.

§ 4. — Condensation du mésoxalate de méthyle avec un excès de cyanacétate d'éthyle

Propane 1.3 dicyano 2.2 dicarboxylate de méthyle 1.3 dicarboxylate d'éthyle



Ce corps isomère du propane 1.3 dicyano 2.2 dicarboxylate d'éthyle 1.3 dicarboxylate de méthyle s'obtient par la méthode générale.

Il fond à 73° et il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques à l'exception de la ligroïne. Il donne à l'analyse les résultats suivants :

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 1221 ; CO₂, 0 gr. 2288 ; H₂O, 0 gr. 0565 ;

2° Substance, 0 gr. 1079 ; CO₂, 0 gr. 2013) H₂O, 0 gr. 0526.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 1157 ; pression, 761 mm. ; température, 17° ;
volume d'azote, 8 cc.

2° Substance, 0 gr. 0694 ; pression. 761 mm. ; température, 16° ;
volume d'azote, 4 cc, 7.

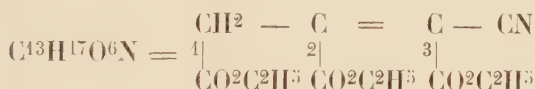
Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁸ N ² O ⁸
	I	II	
C	51,09	50,87	50,84
H	5,13	5,41	5,08
N	8,07	7,92	7,9

CHAPITRE III

CONDENSATION DE L'ÉTHÉR OXALACÉTIQUE AVEC L'ÉTHÉR CYANACÉTIQUE

Préparation du cyanopropène tricarboxylate d'éthyle

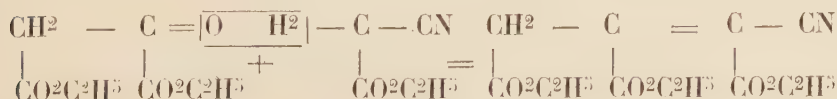


Syn. : Tricarboxéthyl 1.2.3 cyano 3 propène.

Nous avons mis en présence dans les conditions déjà décrites ci-dessus à propos des éthers mésoxaliques 30 gr. d'oxalacétate d'éthyle, 20 gr. de cyanacétate d'éthyle et 5 gouttes de pipéridine. Contrairement à ce qui s'est passé dans les opérations précédentes, aucune réaction n'a paru se produire à la température ordinaire. Au bout de quelques jours de contact aucun dépôt ne s'étant formé j'ai porté le mélange douze heures au bain-marie puis je l'ai abandonné à nouveau à la température du laboratoire. Huit jours après j'ai recueilli par essorage les aiguilles cristallines qui s'étaient formées au sein du liquide et qui, purifiées par cristallisation dans la benzine, fondent à 75°.

Les eaux-mères distillées laissent passer entre 190° et 230° sous 20 mm. une huile jaunâtre très visqueuse qui par refroidissement se prend en une masse cristalline qui fournit une nouvelle quantité de corps fondant à 75°.

Ce corps répond à la formule centésimale $C^{13}H^{17}O^6N$ et bien que ne fixant pas le brome et ne décolorant pas le permanganate de potasse, il possède une liaison éthylénique et peut être considéré comme un dérivé cyané de l'éther succinique. Il a pris naissance dans la réaction suivante :



ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 119 ; CO², 0 gr. 2405 ; H²O, 0 gr. 060 ;

2° Substance, 0 gr. 2045 ; CO², 0 gr. 4138 ; H²O, 0 gr. 1186.

Dosage d'azote

Substance, 0 gr. 1303 ; pression, 758 mm. ; température, 21° ;
volume d'azote, 5 cc. 8.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹³ H ¹⁷ O ⁶ N
	I	II	
C	55,02	55,16	55,12
H	6,07	6,04	6
N	5,01	„	4,97

Détermination du poids moléculaire

Les résultats donnés par la cryoscopie ont été les suivants :

Substance 2 gr. 0612

Poids de benzène 53 gr. 767

Point de congélation du benzène . . . 5°7

Point de congélation de la dissolution. 5°05

Abaissement du point de congélation . 0°65

Poids moléculaire trouvé : 289 ; calculé : 283.

Le cyanopropène tricarboxylate d'éthyle est neutre. Sous l'action des acides et des alcalis il perd de l'acide carbonique mais ne donne naissance à aucun produit défini.

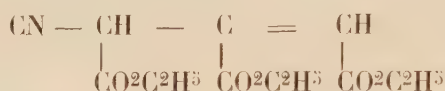
Il diffère donc de celui que G. Errera et P. Perbiabosco (1) ont décrit sous forme d'une huile lourde, jaunâtre à réaction nettement acide, distillant difficilement dans le vide à 215° sous 20 mm. Ils l'avaient obtenu par action d'un alcali dilué sur l'éther éthylique de l'acide isoiminocarboxyaconitique. Ces chimistes avaient admis que la réaction se passait suivant l'équation :

1. G. Errera et F. Perbiabosco, *Deutsch. chem. Ges.*, 1901, t. XXXIV, p. 3704.

Enfin l'acide sulfurique concentré et à froid mène à l'éther dihydroxyinchoméronique ou 2.6 dihydropyridine 4.5 dicarboxylique fondant à 137°, et la potasse alcoolique poussant plus loin la saponification conduit à l'acide citrazinique ou 2.6 dihydroxypyridine 4 carboxylique.

En résumé il existe deux corps bien distincts résultant de la condensation des éthers mésoxalique et cyanacétique et répondant à la formule globale $C^{13}H^{17}O^6N$.

L'un à réaction acide de formule :



ou *éther- α -cyanoaconitique* préparé par G. Errera et F. Perbiabosco et par H. Rogerson et J. F. Thorpe.

L'autre obtenu par nous, à réaction neutre et de formule :



ou *cyanopropènetricarboxylate d'éthyle*.

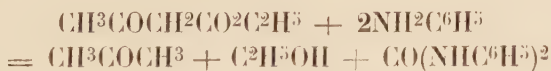
CHAPITRE IV

ACTION DE QUELQUES AMINES AROMATIQUES SUR LES ÉTHERS MÉSOXALIQUES

Les acides α -cétoniques (1) réagissent facilement avec les amines aromatiques contenant un groupe $-\text{NH}^2$. L'acide pyruvique par exemple donne naissance à une imide phénylée, à l'acide phénylimidopropionique :



Ils se distinguent par là des éthers β -cétoniques (2) qui, dans les mêmes conditions, se décomposent en cétones, alcool et diphénylurée comme l'éther acétylacétique qui se conduit conformément à l'équation :



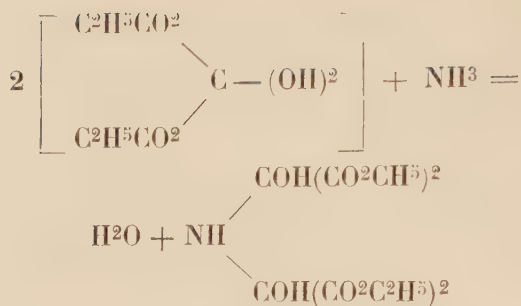
En ce qui concerne les éthers mésoxaliques, la théorie nous permet de prévoir plusieurs réactions :

1° Une molécule d'amine peut se combiner avec deux molécules d'éther mésoxalique et se conduire comme l'ammoniaque qui, sec à 0° en solution benzénique et en présence de fragments de chlorure de zinc donne naissance à l'éther dihydroxyiminodimalonique (3) :

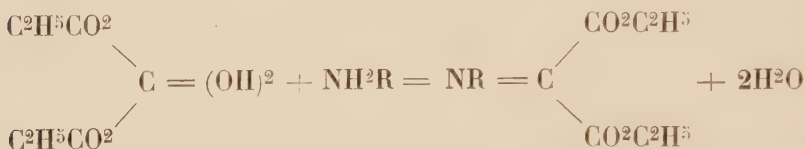
1. P. Riehm, *Ann. Chem.*, t. XXX, p. 236.

2. Oppenheim et Precht, *Deutsch. chem. Ges.*, t. IX, p. 4098.

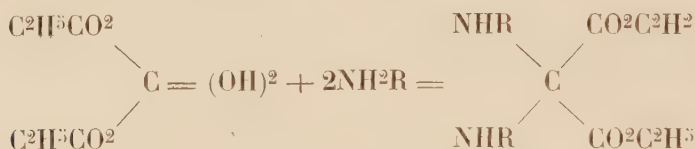
3. R. S. Curtiss, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXXV, p. 334.



2° Les deux corps mis en présence peuvent s'unir molécule à molécule avec élimination d'eau :



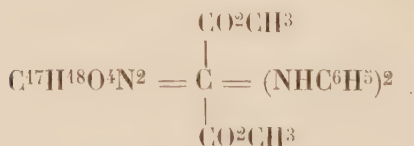
3° Enfin deux molécules d'amines peuvent se condenser avec une seule molécule d'éther mésoxalique :



L'expérience nous a montré que ce dernier corps seul se forme dans tous les cas.

§ 1. — Action de l'aniline sur les éthers mésoxaliques

A. — Bisanilide du mésoxalate de méthyle



Ce corps est le seul que nous ayons obtenu même en opérant avec un large excès de mésoxalate de méthyle par rapport à la quantité d'aniline. Voici comment nous sommes arrivés aux meilleurs résultats :

On dissout 5 gr. 60 d'aniline (2 molécules) dans la quantité d'acide acétique étendu nécessaire et on introduit 5 gr. (1 molécule) de mésoxalate de méthyle. On abandonne 24 heures à la température ordinaire. Les cristaux d'éther mésoxalique deviennent rapidement opaques puis disparaissent pour faire place à un magma cristallin qui occupe peu à peu tout le flacon. On essore cette masse, on la lave à l'eau et on la purifie par cristallisation dans le chloroforme et dans l'acétone.

La bisanilide ainsi obtenue est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, elle est très soluble dans le chloroforme et l'acétone. La solubilité dans ce dernier véhicule est considérable à l'ébullition, par refroidissement brusque on obtient de jolies aiguilles très fines et très réfringentes

Ce corps fond à 113°5 en se décomposant. Il est insoluble dans les alcalis même à chaud, mais par ébullition prolongée, il régénère l'aniline et l'éther mésoxalique. L'alcool à la longue produit le même dédoublement, c'est pour cette raison qu'il faut éviter son emploi dans la purification.

Les analyses lui assignent la formule $C^{17}H^{18}O^4N^2$.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 1253 ; CO^2 , 0 gr. 2978 ; H^2O , 0 gr. 0707 ;

2° Substance, 0 gr. 1420 ; CO^2 , 0 gr. 3369 ; H^2O , 0 gr. 078.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 1252 ; pression, 752 mm. ; température, 18° ; volume d'azote, 9 cc. 6 ;

2° Substance, 0 gr. 1276 ; pression, 754 mm. ; température, 20° ; volume d'azote, 10 cc.

Soit en centièmes :

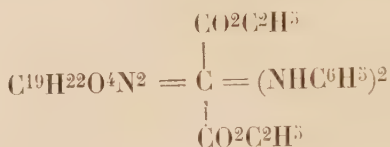
	Trouvé		Calculé pour $C^{17}H^{18}O^4N^2$
	I	II	
C	64,81	64,69	64,97
H	5,82	6,02	5,73
N	8,71	9,02	8,9

Détermination du poids moléculaire

Cette détermination a été faite par la méthode cryoscopique qui a donné les chiffres suivants :

Substance	2 gr. 3536
Poids de benzène	71 gr. 96
Point de congélation du benzène . . .	5°46
Point de congélation de la dissolution.	4°93
Abaissement du point de congélation.	0°53
Poids moléculaire trouvé : 303 ; calculé : 314.	

B. — Bisanilide du mésoxalate d'éthyle



Ce corps s'obtient seul comme le précédent, par action du mésoxalate d'éthyle sur l'aniline en solution acétique. Le rendement est quantitatif lorsque 2 molécules d'amine se trouvent en présence d'une molécule d'éther mésoxalique.

Ce corps fond à 103°. Il est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acétone. Il est encore moins soluble dans l'alcool que l'éther méthylique correspondant.

Les résultats de l'analyse ont été les suivants :

ANALYSE

Substance, 0 gr. 1388; CO², 0 gr. 3379; H²O, 0 gr. 0802.
Soit en centièmes :

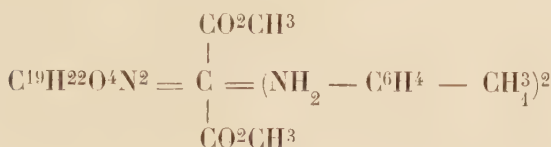
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ⁴ N ²
C	66,39	66,66
H	6,41	6,4

§ 2. — Action des toluidines sur le mésoxalate de méthyle

Nous avons essayé d'obtenir les produits de la combinaison de de l'éther mésoxalique avec l'orthotoluidine et avec la paratoluidine.

Nous n'avons obtenu de produit cristallisé que dans le premier cas. Il s'agit ici encore d'une réaction entre une molécule de mésoxalate de méthyle et deux molécules d'orthotoluidine.

Orthotoluidide du mésoxalate de méthyle



La préparation de ce composé est plus difficile que celle des précédents. Elle est accompagnée de réactions secondaires et de la décomposition d'une partie de l'éther mésoxalique. On observe un dégagement assez considérable d'acide carbonique. Aussi la purification du produit obtenu est-elle très pénible. On n'obtient un produit à point de fusion constant qu'après un grand nombre de cristallisations dans la benzine ou l'acétone.

Il fond à 172° mais commence à se décomposer dès 120°.

Il se distingue des composés de la même série par une insolubilité plus grande dans l'éther.

ANALYSES

Dosages de carbone et d'hydrogène

1° Substance, 0 gr. 1046 ; CO², 0 gr. 2551 ; H²O, 0 gr. 064 ;

2° Substance, 0 gr. 1032 ; CO², 0 gr. 2523 ; H²O, 0 gr. 0612.

Dosages d'azote

1° Substance, 0 gr. 102 ; pression, 765 mm. ; température, 23° ; volume d'azote, 7 cc. 4 ;

2° Substance, 0 gr. 1843 ; pression, 754 mm. 5 ; température, 18° ; volume d'azote, 13 cc. 5.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ⁴ N ²
	I	II	
C	66,56	66,67	66,66
H	6,79	6,58	6,42
N	8,24	8,31	8,18

Détermination du poids moléculaire

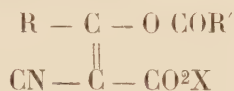
La détermination du poids moléculaire a été faite par la méthode cryoscopique :

Substance	0 gr. 87
Poids de benzène	80 gr. 66
Point de congélation du benzène. . . .	5°62
Point de congélation de la dissolution.	5°46
Abaissement du point de congélation. .	0°15
Poids moléculaire trouvé : 330 ; calculé pour $C^{19}H^{22}O^4N^2$: 342.	

En résumé les éthers mésoxaliques se conduisent vis-à-vis des amines aromatiques comme un hydrate de cétone stable et ne donnent naissance qu'à des dérivés bisubstitués.

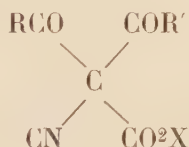
CONCLUSIONS

1° L'action des chlorures d'acides gras, aromatiques, toluènesulfoniques sur les sels d'argent des éthers acylecyanacétiques conduit à des dérivés acylacylés pour lesquelles la formule énolique :



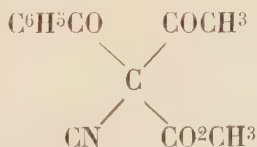
s'impose.

Sous l'action des réactifs hydratants, eau, alcalis, acides, c'est toujours le radical $-\text{COR}'$ introduit en dernier lieu dans la molécule, qui est éliminé le premier quand bien même l'acide correspondant serait plus énergique que celui du radical $-\text{COR}$ de l'éther acylcyanacétique dont on est parti, ce qui ne saurait se concevoir avec la formule dicétonique :



où aucun des radicaux acides ne possède de place privilégiée.

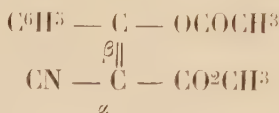
Enfin, si nos composés répondaient à la formule méthinique, le benzoylacétylcyanacétate de méthyle :



par exemple pourrait être préparée indifféremment par action du chlorure d'acétyle sur le sel argentique du benzoylcyanacétate de

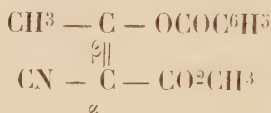
méthyle ou par action du chlorure de benzoyle sur l'acétylcyanacétate de méthyle argentique. Or on obtient deux composés tout à fait différents suivant la voie qu'on a adopté.

C'est dans le premier cas le β -phényl- β -acétoxy- α -cyanacrylate de méthyle.



fondant à 89° et perdant de l'acide acétique par action de l'eau et des hydratants.

Dans le second cas c'est le β -méthyl- β -benzoyloxy- α -cyanacrylate de méthyle qui se forme, dont la formule de constitution est :



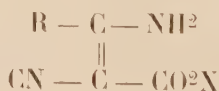
Il fond à 61°5 et perd de l'acide benzoïque par hydrolyse.

Ces éthers acylacylcyanacétiques sont moins stables que les éthers alcoylacylés de MM. A. Haller et G. Blanc. L'eau les décompose même à froid. Les alcalis les dédoublent d'abord en acides et en éthers monoacylcyanacétiques, puis ces éthers sont eux-mêmes atteints et donnent naissance à une cétone cyanée de formule RCOCH^2CN et finalement à de l'ammoniaque, à l'acide RCOOH et à de l'acide acétique.

L'ammoniaque et les amines donnent naissance au sel ammoniacal :



et à de petites quantités d'éther aminé :



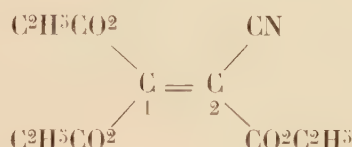
C'est au contraire exclusivement ces éthers aminés qu'on obtient lorsqu'on opère sur les éthers alcoylacylcyanacétiques. Nous avons préparé un certain nombre de ces éthers aminés secondaires au moyen de la méthylamine et de l'éthylamine.

II. — Nous avons indiqué un nouveau mode de préparation des

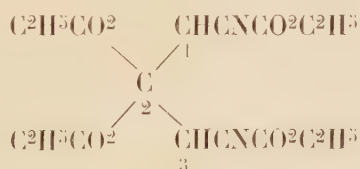
éthers mésoxaliques ; l'action des vapeurs nitreuses sur les éthers maloniques qui permet des les obtenir avec un rendement de 60 à 65 0/0.

III. — Condensés avec les cyanacétates de méthyle et d'éthyle en présence de pipéridine, ces éthers mésoxaliques nous ont conduit à deux sortes de corps.

Les uns résultent de l'union d'une molécule de mésoxalate et d'une molécule de cyanacétate comme le cyano éthylène tricarboxylate d'éthyle :



Les autres résultent de l'union d'une molécule de mésoxalate et de deux molécules de cyanacétates : ce sont des éthers dicyano-propane 1.2.2.3 tétracarboniques tels que le propane 1.3.dicyano 2.2.dicarboxylate d'éthyle 1.3 dicarboxylate de méthyle :



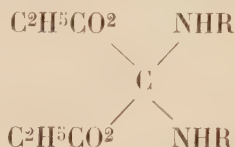
Ces derniers se forment de préférence.

L'ammoniaque, les alcalis, l'acide chlorhydrique réagissant sur ces composés donnent très difficilement des corps cristallisés. Ceux que nous avons obtenus sont de composition trop complexe pour que nous ayons pu la déterminer. Ils répondent suivant les cas aux compositions centésimales suivantes : $\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{N}^3\text{O}^{11}$, $\text{C}^{22}\text{H}^{23}\text{N}^3\text{O}^{11}$, $\text{C}^{23}\text{H}^{25}\text{O}^3\text{N}^{11}$, $\text{C}^{24}\text{H}^{31}\text{O}^3\text{N}^{12}$. Il semble qu'il y ait eu des dédoublements suivis de condensations en même temps que quelques fonctions éthers se saponifiaient et que quelques fonctions nitriles s'hydrataient.

IV. — L'éther oxalacétique ne s'est combiné qu'à une molécule d'éther cyanacétique pour donner le cyano-propène-tricarboxylate d'éthyle :

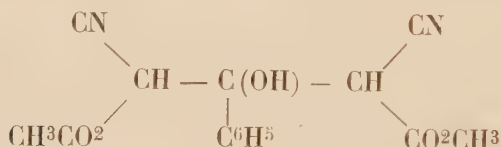


V. — Par contre, l'aniline et l'orthotoluidine ne donnent avec les éthers mésoxaliques que des corps saturés de formule :



Deux molécules d'amines se combinent à une molécule d'éther cétonique.

VI. — Enfin au cours de nos recherches nous avons obtenu un nouveau corps d'une série étudiée par Guinchant, le benzoyledicyanacétate de méthyle :



dont nous avons étudié les propriétés.

VII. — La présence d'un groupe nitrile dans nos composés semble avoir eu pour effet de favoriser la formation de dérivés énoliques, d'augmenter la stabilité des fonctions éthers et de donner naissance sous l'action de certains réactifs à des produits de condensation aussi variés que complexes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 mai 1907.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Electrolyse.

Vu et approuvé :

Paris, le 4 Mai 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 4 Mai 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

